

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 212, Heft 3

Juni 1933

Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf anorganische Verbindungen. II.

Von H. DANNEEL und F. SCHLOTTMANN¹⁾

Einfacher und durchsichtiger als die Umsetzung des Sulfurylchlorides mit Oxyden²⁾ verläuft seine Einwirkung auf Sulfide, Telluride, Selenide, Arsenide und Phosphide, weil hier der Sauerstoff zur Oxydation des SO_2 und damit die Gelegenheit zur Bildung von Sulfaten fehlt, und weil das SO_2 wegen seiner Schwäche als Salzbildner nicht, wie das SO_3 , Chloride anzugreifen vermag. Tastversuche mit Sulfiden zeigten denn auch sofort, daß Chloride entstehen, daß SO_2 als solches frei wird, ebenso der Schwefel. Ähnlich wirken SO_2Cl_2 und H_2S aufeinander unter Bildung von HCl , S und SO_2 .³⁾ Erst bei höheren Temperaturen wird auch der Schwefel chloriert. Nach K. HEUMANN und P. KÖCHLIN⁴⁾ tritt mit gelbem Phosphor selbst beim Erwärmen nur schwache Reaktion ein; auf roten Phosphor wirkt Sulfurylchlorid schon in der Kälte lebhaft ein und bildet SO_2 und PCl_3 . Arsen und Antimon werden bei Zimmertemperatur langsam chloriert. Schwefel wird nach RUFF⁵⁾ weder beim Kochen noch beim Erhitzen mit Sulfurylchlorid im geschlossenen Rohr auf 130° irgendwie verändert; erst oberhalb 200° entstehen Schwefelchloride neben SO_2 . Ist dagegen AlCl_3 als Katalysator zugegen, so erfolgt die Chlorierung schon bei Zimmertemperatur. Nach RUFF⁵⁾ sollen die Sulfide von Metallen durch Sulfurylchlorid unter Abscheidung von amorphem Schwefel in Chloride nur dann überführt werden, wenn letztere in ihm löslich sind, wie z. B. die des Zinns und Antimons. Nach unseren Befunden läßt sich die Liste der angreifbaren Stoffe sehr erweitern, selbst dann, wenn man den starken von RUFF verwendeten Katalysator AlCl_3 nicht benutzt.

¹⁾ Genaueres, besonders über die verwendeten Analysenmethoden und ihre zahlenmäßigen Ergebnisse vgl. Dissertation SCHLOTTMANN, Münster 1932.

²⁾ Dissertation HESSE, Münster 1932, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 214.

³⁾ BESSON, Compt. rend. **122** (1896), 467.

⁴⁾ K. HEUMANN u. P. KÖCHLIN, Ber. **15** (1832), 1736.

⁵⁾ O. RUFF, Ber. **34** (1901), 1749.

Wir verwendeten zum Studium der Einwirkung des SO_2Cl_2 auf die anorganischen Verbindungen entweder die Erwärmung im geschlossenen Bombenrohr oder wir leiteten Sulfurylchloriddampf allein, meist jedoch mit CO_2 verdünnt, durch ein heizbares Glasrohr, in welchem sich die anorganische Substanz in einem Porzellanschiffchen befand.

Schwefel und Sulfide. Schwefel erleidet bei Zimmertemperatur im SO_2Cl_2 - CO_2 -Strom keine Veränderung, weder eine Gewichtszunahme noch auch ein Chlorgehalt konnten festgestellt werden. Bei Erwärmung des Schwefels auf etwa 420° bildeten sich schon nach wenigen Minuten im Rohr gelbe Tropfen, die später zusammenliefen und schließlich eine immer mehr sich verbreiternde Rinne bildeten. Die Eigenschaften wiesen auf Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 , hin. Die Analyse ergab in einem Falle 55,9% Cl und 44,63% S, in einem anderen 54,1% Cl und 46% S. Da das S_2Cl_2 52,5% Cl und 47,5% S enthält, war das Produkt ein Gemisch von 76,5 bzw. 88,1% S_2Cl_2 und 23,5 bzw. 11,9% Dichlorid SCl_2 .

Cadmiumsulfid ließ sich durch einen SO_2Cl_2 - CO_2 -Strom schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von SO_2 leicht chlorieren. Nach etwa 5stündiger Einwirkung waren 90% des Sulfides in Chlorid verwandelt worden, der Rest war unverändertes Sulfid und abgespalteter Schwefel. Bei 350° betrug die Umwandlung in einem Falle 96, in einem anderen 94% in 3—4 Stunden.

Bei zwei weiteren, aber nur etwa eine halbe Stunde lang durchgeführten Versuchen, bei denen 57 bzw. 60% des Sulfides chloriert wurden, wurde das SO_2 in den Abgasen bestimmt (Analysemethoden s. in der Dissertation). Man fand im Heißwasserauszug des Produktes 0,0854 bzw. 0,0883 g Cl' gegenüber 0,0741 g bzw. 0,0781 g SO_2 , das sind in beiden Fällen und bei beiden Produkten rund 0,025 Äquivalente. Im Einschmelzrohr bei 16stündiger Dauer und 250° betrug die Umwandlung in Chlorid 94%; es enthielt Spuren von Sulfat.

Cuprisulfid, mit H_2S hergestellt, also kleine Beimengungen von Cuprosulfid enthaltend, bei 130° im CO_2 -Strom getrocknet, wurde bei Zimmertemperatur zu Chlorid umgesetzt, das etwa 3% Sulfat enthielt. Bei 200 — 220° betrug die Umwandlung in Chlorid in $2\frac{1}{2}$ Stunden etwa 95% mit noch kleinerer Sulfatbeimengung. Im Einschmelzrohr gab es ebenfalls Chlorid mit wenig Sulfat. Die Umsetzung verlief aber langsamer.

Quecksilbersulfid setzt sich bei Zimmertemperatur langsam, bei 200° reichlich zu Chlorid um, das größtenteils als Sublimat in

den kälteren Teilen des Rohres gefunden wurde. Im Schiffchen verblieb ein namhafter Rest, ein Gemisch von restierendem HgS , S und Mercurchlorid, welches letzteres bei weiterer Einwirkung von SO_2Cl_2 zu Mercurichlorid aufchloriert wird. Ein anderer Versuch bei 200 bis 250° mit 0,0038 Äqu. HgS ergab 0,0037 Äqu. Hg und 0,0036 Äqu. Cl im Produkt, also 97%ige Chlorierung des HgS .

Mangansulfid, MnS , ist widerstandsfähig, 20stündige Einwirkung von mit CO_2 verdünntem SO_2Cl_2 -Dampf gab bei 20° nur oberflächliche Chlorierung. Da bei 150° keine Veränderung sichtbar war, erwärmten wir auf 350—370° und erhielten nach 10 $\frac{1}{2}$ Stunden aus 0,75 g = 0,0174 Äqu. Sulfid in der Analyse des Produktes 0,0115 Äqu. Mn , 0,0101 Äqu. Cl und 0,0014 Äqu. SO_4 “. Der verhältnismäßig große Sulfatgehalt dürfte größtenteils daher rühren, daß beim Ausziehen des Produktes mit heißem Wasser Oxydation des Sulfidrestes eingetreten ist. Zieht man das in Rechnung, so hat ein Umsatz von etwa 66% stattgefunden.

Nickelsulfid und Kobaltsulfid sind sehr widerstandsfähig, bei Zimmertemperatur fanden wir nur einen Umsatz von wenigen Prozenten, selbst bei 300—350° erhielten wir in mehreren Stunden nur eine Chlorierung von 9 und 5%. Es tritt aber jedenfalls auch bei diesen Sulfiden eine Chlorierung ein, wenn auch eine langsame. Die Sulfide von Blei, Eisen, Zink und Natrium erlitten im Sulfurylchlorid-Kohlendioxidstrom gleichfalls eine Chlorierung.

Ähnlich verhielten sich einige sulfidische Mineralien. Besonders leicht gelang die Aufschließung der Zinkblende; auch Kupferglanz, Zinnober, Pyrit und Bleiglanz konnten der Einwirkung von mit Kohlendioxid verdünntem Sulfurylchloriddampf nicht widerstehen.

Selen und Selenide. Rotes amorphes Selen wird im CO_2 - SO_2Cl_2 -Strom bei Zimmertemperatur allmählich dunkel und feucht. Nach etwa 3 Stunden hatte sich das Selen im Schiffchen vollständig in eine braunrote Flüssigkeit verwandelt. Die Analyse ergab 60,34% Se und 35,74% Cl , während die Formel des Diselendichlorides, Se_2Cl_2 , 69,07% Se und 30,93% Cl fordert. Da in der Flüssigkeit deutlich kleine weiße Kristalle zu erkennen waren, lag die Annahme nahe, daß es sich um ein Gemenge der beiden Selenchloride, Se_2Cl_2 und SeCl_4 , handelte. Berechnet man unter dieser Annahme die Zusammensetzung, so findet man etwa 80% Se_2Cl_2 und 20% SeCl_4 . Die Analyse stimmt, wie man sieht, nicht ganz auf 100%, das liegt an der Unbeständigkeit der Chloride, an Verlusten bei der Wägung

und den Manipulationen nach ihr. — Bei der Behandlung des roten Se mit CO_2 und SO_2Cl_2 -Dampf bei 240° schieden sich schon nach einigen Minuten im kalten Teile des Rohres ölige, braune Tröpfchen ab, die bei weiterer Behandlung zusammenliefen, so daß sie aus dem Rohr ausgegossen werden konnten. Gleichzeitig entstand weiter vom Schiffchen entfernt ein weißer Beschlag, und nach und nach wandelte sich die braunrote Flüssigkeit in weiße Kristalle um. Die Analyse der Flüssigkeit ergab 64,41% Se und 34,22% Cl, weist also auf etwa 88% Diselendichlorid und 12% Tetrachlorid hin. Ein weiterer Versuch ergab 22% Tetra.

Daß sich Diselendichlorid durch Sulfurylchloriddampf, mit Kohlendioxyd verdünnt, schon bei Zimmertemperatur in Selen-tetrachlorid überführen läßt, wurde mit dem aus rotem Selen erhaltenen Diselendichlorid mit einem Gehalt von 64,41% Se und 34,22% Cl bewiesen. Innerhalb von sieben Stunden war sämtliches Diselendichlorid in weißlichgelbe Kristalle verwandelt worden mit 38,82% Se und 60,17% Cl. Reines Selen-tetrachlorid enthält 35,83% Se und 64,17% Cl. Das analysierte Produkt besteht aus 90,16% Tetrachlorid und 9,84% Diselendichlorid. Die Chlorierung von rotem Selen durch Sulfurylchlorid verläuft demnach in zwei Stufen. Zunächst bildet sich Diselendichlorid,



das dann bei weiterer Chlorierung in Selen-tetrachlorid übergeht:



Die Bestimmung des SO_2 in den Abgasen nach einer etwas umständlichen Methode (vgl. Dissertation) bestätigte, was eigentlich selbstverständlich war, daß das Cl im Produkt mit dem SO_2 in den Abgasen stöchiometrisch übereinstimmte. Man fand auf 0,0366 Cl = 0,001 Äqu. einmal 0,0294 g, ein zweites Mal 0,027 g SO_2 = 0,0009 und 0,00084 Äqu.

Synthetisches Cadmiumselenid, das sich nach kurzem Erwärmen eines Cadmium-Selengemisches aus 41% Se und 59% Cd unter lebhafter Feuererscheinung und Ausstoßung eines schwarzen Qualmes gebildet hatte, ließ sich durch einen mit SO_2Cl_2 beladenen CO_2 -Strom langsamer als CdS aufschließen. Nach fünfstündiger Versuchsdauer bei Zimmertemperatur hatten sich 0,5589 g des Selenides = 0,0058 Äqu. in eine feuchte Substanz umgewandelt, die darauf im Kohlendioxydstrom noch kurze Zeit auf 180 – 190°

erhitzt wurde, wobei braunes Diselendichlorid und weißes Selen-tetrachlorid aus dem Schiffchen heraussublimierten. Von der darin zurückbleibenden grauweißen Substanz lösten sich nur 60% des angewendeten Cadmiums als Chlorid in Wasser. Bei 280—290° verlief die Chlorierung wesentlich schneller. In 2½ Stunden betrug der Umsatz 71%. Auch gefälltes gelbrotes CdS setzte sich leicht in CdCl₂ und Selenchloride um.

Die Selenide von Kupfer und Kobalt ließen sich auf gleiche Weise chlorieren, bei Zimmertemperatur allerdings langsam.

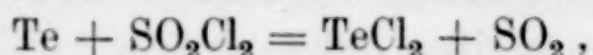
Tellur und Telluride. HORVATH¹⁾ behandelte Tellur bei höherer Temperatur mit Sulfurylchloriddampf und bekam dabei Tellurtetrachlorid. Dabei beobachtete er die Bildung einer schwarzen Substanz, die er nicht isolierte und als Tellurdichlorid ansah. Es gelang uns, dieses Zwischenprodukt zu erfassen und es als solches zu identifizieren. Tellurpulver wurde bei 200—220° mit durch CO₂ verdünntem SO₂Cl₂-Dampf behandelt, wodurch es allmählich in eine schwarze, leichtbewegliche Flüssigkeit überging, die beim Erkalten wieder zu einer schwarzen Substanz erstarrte. Sie roch schwach nach Salzsäure, wurde an der Luft langsam feucht und zersetzte sich durch Wasser allmählich zu Tellur und weißer telluriger Säure. Diese Eigenschaften ließen auf Tellurdichlorid schließen; die Analyse ergab 60,45% Te und 37,39% Cl, während in reinem Tellurdichlorid 64,25% Te und 35,75% Cl vorhanden sind. Die analysierte Substanz besteht also aus 88,74% Tellurdichlorid und 11,26% Tellurtetrachlorid. Daß die Analyse nicht ganz auf 100% auskommt, hat wahrscheinlich darin seinen Grund, daß die Substanz nach der Darstellung gepulvert wurde, wodurch sich durch die Luftfeuchtigkeit ein geringer Teil zersetzte.

Das Tellurdichlorid-Tellurtetrachloridgemisch wurde nun im CO₂-SO₂Cl₂-Strom auf 250—300° erhitzt. Das schwarze geschmolzene Dichlorid ging ganz allmählich in eine gelbliche bis gelblichbraune Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu weißen Kristallen erstarrte. Die Kristalle waren außerordentlich hygroskopisch und zerflossen nach kurzem Liegen an der Luft. Die Analyse ergab 46,42% Te und 50,48% Cl, während in reinem Tellurtetrachlorid 47,34% Te und 52,66% Cl vorhanden sind. Das analysierte Produkt besteht demnach aus 95,40% Tellurtetrachlorid und 4,60% Tellurdichlorid.

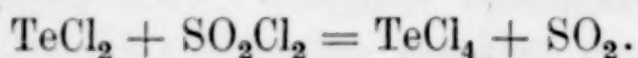
Die Chlorierung von Tellur durch Sulfurylchlorid,

¹⁾ HORVATH, Z. anorg. Chem. 70 (1911), 408.

mit Kohlendioxyd verdünnt, verläuft demnach wie die des Selens in zwei Stufen. Zunächst entsteht Tellurdichlorid,



das sich dann bei weiterer Chlorierung in Tellurtetrachlorid umwandelt:



Bei Zimmertemperatur verläuft die Reaktion wesentlich langsamer. Zwar wird das Tellur bei siebenstündiger Behandlung tief-schwarz, das Produkt riecht nach Salzsäure, aber die Analyse zeigte nur einen Umsatz von 10–15%.

Die Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Telluride wurde am Cadmium-tellurid untersucht. Das in einem Tiegel befindliche Gemisch von 47% Cd und 53% Te trat bereits nach geringer Erhitzung mit mittel-starker Flamme in Reaktion. Die dabei auftretende Wärmetönung brachte den Tiegelinhalt auf helle Rotglut, wobei er infolge der äußerst lebhaften Reaktion teilweise fortgeschleudert wurde. Schon bei Zimmertemperatur konnte das schwarze Tellurid einer Behand-lung mit verdünntem SO_2Cl_2 -Dampf nicht widerstehen. Nach etwa vierstündiger Chlorierungsdauer wurde der Schiffcheninhalt kurze Zeit im Kohlensäurestrom erhitzt; sofort setzte sich im kalten Teile des Rohres Tellurdichlorid ab. Das im Schiffchen befindliche Re-aktionsprodukt enthielt erhebliche Mengen unzersetzten Tellurides; die Analyse der wäßrigen Lösung, die Spuren von CdSO_4 enthielt, ergab, daß von 0,6 g Tellurid etwa 62% in Chlorid überführt worden waren. Bei 420–450° verlief die Chlorierung schneller. Im kalten Teil des Rohres schieden sich schwarzes Dichlorid und weißes Tetrachlorid ab. Nach 30 Minuten hatten sich laut Analyse schon 64% umgesetzt.

Die Telluride von Kupfer und Zink lassen sich auf gleiche Weise chlorieren.

Arsen und Arsenide. P. KÖCHLIN und K. HEUMANN (l. c.) be-handelten Arsen mit flüssigem Sulfurylchlorid und erhielten dadurch Arsentrichlorid. Wir erhitzten Arsen bei 170–180° im SO_2Cl_2 - CO_2 -Strom. Schon nach kurzer Zeit schieden sich über dem Schiffchen mit As wasserhelle Tröpfchen ab, die sich nach und nach im kalten Teile des Rohres zu einer Flüssigkeitsrinne aneinanderlegten; das ent-standene Produkt gab bei der Analyse 42,00% As und 56,74% Cl, wonach die analysierte Flüssigkeit aus fast reinem Arsentrichlorid besteht, welches 58,6% Cl und 41,3% As enthalten sollte.

Die Wiederholung des Versuches bei gewöhnlicher Tempe-ratur führte gleichfalls zu AsCl_3 .

Die Chlorierung eines Kupferarsenides mit etwa 40% As, und die einer Arseneisenverbindung mit einem Gehalt von etwa 50% As gelang sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei höherer Temperatur.

Antimon und Antimonide. P. KÖCHLIN und K. HEUMANN erhielten durch Einwirkung von flüssigem Sulfurylchlorid auf Antimon Antimontrichlorid, das wir durch Behandlung von Antimon mit durch CO_2 verdünntem Sulfurylchloriddampf ebenfalls bekamen. Schon nach kurzer Chlorierungsdauer bei 220—240° schied sich im kalten Teile des Rohres eine wasserhelle Flüssigkeit ab, die sich allmählich vermehrte und nach dem Erkalten zu weißen Kristallen erstarrte. Die Analyse ergab 52,33% Sb und 46,53% Cl, während in reinem SbCl_3 53,37% Sb und 46,63% Cl vorhanden sind. Es handelt sich bei der analysierten Flüssigkeit also um fast reines SbCl_3 , das auch bei der Wiederholung des Versuches bei Zimmertemperatur erhalten wurde.

Die Chlorierung einer Legierung von Eisen, Blei und etwa 70% Antimon gelang sowohl bei höherer als auch bei Zimmertemperatur; hierbei destillierte SbCl_3 in den kalten Teil des Rohres hinüber, wo es nach dem Erkalten zu weißen Kristallen erstarrte.

Phosphor und Phosphide. K. HEUMANN und P. KÖCHLIN stellten fest, daß gelber Phosphor und flüssiges Sulfurylchlorid nur außerordentlich schwach miteinander reagieren, was wir durch Wiederholung des Versuches bestätigten.

Die gleiche Widerstandsfähigkeit zeigte gelber Phosphor gegen eine Behandlung mit durch CO_2 verdünntem Sulfurylchloriddampf. Aus den Abgasen wurde mittels eines Rückflußkühlers das SO_2Cl_2 kondensiert und auf Phosphor untersucht. Das Kondensat enthielt zwar Phosphortrichlorid, aber nur wenige Prozente, auch dann, wenn dem Phosphor AlCl_3 als Katalysator zugesetzt war.

Roter Phosphor reagiert mit SO_2Cl_2 -Dampf und CO_2 erheblich schneller. Schon bei Zimmertemperatur erhielten wir ein Kondensat mit 62% SO_2Cl_2 und 36% PCl_3 , bei einem anderen Versuch mit 44% PCl_3 .

Calciumphosphid wurde bei 250—300° gleichfalls chloriert, wenn auch langsam.

Zusammenfassung

1. Überleiten von mit Kohlendioxyd verdünntem Sulfurylchloriddampf führte sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei Temperaturen von 200—350° zur mehr oder weniger vollständigen

Aufschließung der Sulfide von Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Mangan, Nickel, Kobalt, Blei, Eisen, Zink und Natrium, sowie der Erze Zinkblende, Kupferglanz, Zinnober, Pyrit und Bleiglanz. Dabei entstanden Metallchlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel, der erst bei 420° merklich in Schwefelchloride übergang.

2. Ein Aufschluß der Sulfide von Cadmium und Kupfer gelang auch durch Erhitzen mit Sulfurylchlorid im Einschmelzrohr bei 210—250°.

3. Selen und Tellur gingen im Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom bei 200—240° und auch bei Zimmertemperatur zunächst in Diselendichlorid bzw. Tellurdichlorid, bei längerer Einwirkung mehr und mehr in Tetrachloride über. Die Selenide von Cadmium, Kupfer und Kobalt, ferner Cadmium-, Zink- und Kupfertellurid ergaben durch Behandlung mit einem Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei 180—450° Metallchlorid, Schwefeldioxyd und Di- und Tetrachloride von Selen und Tellur.

4. Arsen und Antimon ließen sich bei 170—240° und auch bei Zimmertemperatur durch mit Kohlendioxyd verdünnten Sulfurylchloriddampf in Trichloride überführen. Nach der gleichen Methode gelang die Chlorierung eines Kupferarsenides mit etwa 40% As, von Eisenarsenid mit etwa 50% As und einer Legierung von Eisen, Blei und Antimon.

5. Gelber Phosphor wurde allein und in Mischung mit Aluminiumchlorid sowohl von reinem Sulfurylchloriddampf als auch durch einen Sulfurylchloriddampf-Kohlendioxydstrom nur ganz unbedeutend chloriert.

6. Roter Phosphor ließ sich durch reinen und auch durch mit Kohlendioxyd verdünnten Sulfurylchloriddampf leicht in Phosphortrichlorid überführen. Die Aufschließung von Calciumphosphid durch einen Sulfurylchlorid-Kohlensäurestrom gelang bei 250—300°.

Münster i. W., *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.

Binäre Systeme:
Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe
des periodischen Systems und Wasser. III.
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$

Von A. SIEVERTS und W. PETZOLD

Mit 6 Figuren im Text

Die Untersuchung der wäßrigen Lösungen der Nitrate von Metallen der zweiten Gruppe¹⁾ wird in der vorliegenden Abhandlung mit einer Übersicht über die Systeme Erdalkalinitrat-Wasser abgeschlossen.²⁾ Die neu ausgeführten Messungen ergänzen und bestätigen ältere Bestimmungen. In einem Teil des Diagramms $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ weichen unsere Ergebnisse von den bisherigen ab.

Literatur

Über die Hydrate des Calciumnitrats und deren Gleichgewichte mit wäßriger Lösung liegen zahlreiche Angaben vor. Die umfassendsten, in neuerer Zeit ausgeführten Untersuchungen sind die von H. BASSETT und H. S. TAYLOR³⁾, H. S. TAYLOR und W. N. HENDERSON⁴⁾, W. W. EWING, N. L. KREY, H. LAW und E. LANG⁵⁾ und W. W. EWING.⁶⁾ Die in den Gleichgewichten auftretenden Hydrate sind: $\alpha\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\beta\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Außer diesen wird in GMELIN's Handbuch 7. Aufl. 1909 S. 215 ein Hexahydrat erwähnt. Die Angabe geht auf einen

¹⁾ Erste Abhandlung: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 114. Zweite Abhandlung: $\text{Be}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 49.

²⁾ Das Quecksilber(II)-Nitrat wurde in diesem Zusammenhang nicht mit untersucht, da es wegen der Bildung schwerlöslicher basischer Salze nur im ternären System mit Salpetersäure als dritter Komponente bearbeitet werden kann.

³⁾ H. BASSETT u. H. S. TAYLOR, Journ. chem. Soc. **101** (1912), 576.

⁴⁾ H. S. TAYLOR u. W. N. HENDERSON, Journ. Am. chem. Soc. **37** (1915), 1688.

⁵⁾ W. W. EWING, N. L. KREY, H. LAW und E. LANG, Journ. Am. chem. Soc. **49** (1927), 1958.

⁶⁾ W. W. EWING, Journ. Am. chem. Soc. **49** (1927), 1963.

Druckfehler in LIEBIG's Jahresberichten 1884 S. 178 zurück, wo eine Arbeit von TILDEN¹⁾ referiert wird, in der die von ORDWAY²⁾ bestimmten Schmelzpunkte einer Anzahl von Nitrathydraten zusammengestellt sind. In der Originalabhandlung heißt es $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

In bezug auf die Literaturangaben über das System $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ kann auf den neu erschienenen Band Strontium von GMELIN's Handbuch (8. Aufl. 1931, S. 96) verwiesen werden.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Bariumnitrats sind besonders von GAY-LUSSAC³⁾, G. J. MULDER⁴⁾, M. ÉTARD⁵⁾ und N. A. TSCHERNAJ⁶⁾ untersucht worden. Außerdem sind oft einzelne Löslichkeiten — besonders nahe Zimmertemperatur — bestimmt worden.⁷⁾ Über Hydrate des Bariumnitrats liegt nur eine Angabe von HIRZEL⁸⁾ vor, nach der einmal ein Dihydrat zwischen 0° und 12° in farblosen Würfeln erhalten worden ist.

Analysenmethoden und Ausgangsmaterialien

Das Calcium wurde mit Kaliumpermanganat titrimetrisch bestimmt. Das Strontium wurde in 50%igem Alkohol als Sulfat gefällt, das Barium wie üblich als Sulfat bestimmt.

Als Ausgangsmaterialien dienten die Salze mit der Bezeichnung „zur Analyse“ von DE HAEN. Störende Verunreinigungen wurden nicht beachtet.

Die Ergebnisse

1. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. (Vgl. Tabelle 1 S. 235.)

Die Beobachtungen der kryohydratischen Temperatur ergaben fünfmal — 28,0° und zweimal — 28,2°. Innerhalb des Feldes, das sich an den kryohydratischen Punkt anschließt, existieren Gleichgewichte zwischen Lösung und α -Tetrahydrat. Im Gegensatz zu den

¹⁾ W. A. TILDEN, Journ. chem. Soc. **45**, 266.

²⁾ J. M. ORDWAY, Am. Journ. Science (Sill.) [2] **27**, 14; J.B. 1859, 113.

³⁾ J. L. GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. **11** (1819), 314.

⁴⁾ G. J. MULDER, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864, 272.

⁵⁾ M. ÉTARD, Ann. chim. phys. [7] **2** (1894), 528.

⁶⁾ N. A. TSCHERNAJ, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44** (1912), 1565.

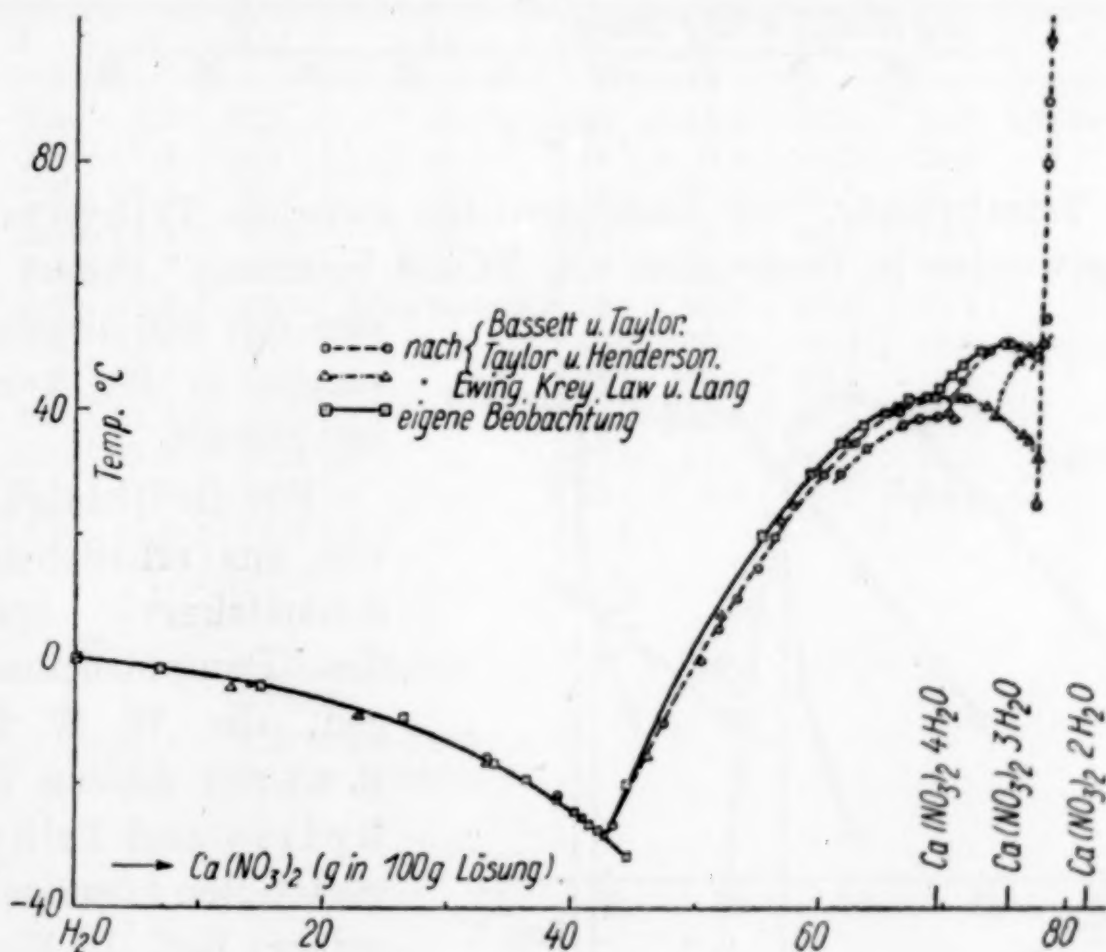
⁷⁾ Vgl. die Zusammenstellungen in Solubilities 1928, 115/117, 1080/1081 und in dem neuen Band Barium von GMELIN's Handbuch 1932, 155.

⁸⁾ HIRZEL, Z. Pharm. 1854, 49; J.B. 1854, 324.

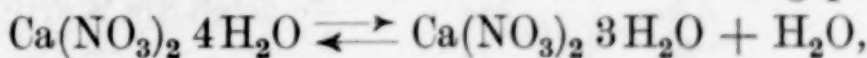
Tabelle 1 (vgl. Fig. 1 u. 2)

(I: Temp. in ° C; II: Gramm Calciumnitrat in 100 g Lösung; III: Mol Wasser auf 1 Mol Salz; IV: Bodenkörper. Unter IV bedeutet A: Eis; B: α -Tetrahydrat; C: Trihydrat)

Nr.	I	II	III	IV	Nr.	I	II	III	IV
1	− 1,8	6,76	125	A	13	− 20,0	44,5	11,4	B
2	− 4,6	15,0	51,6	A	14	+ 20,0	55,5	7,30	B
3	− 9,6	26,5	25,8	A	15	30,0	59,4	6,22	B
4	− 16,6	33,8	17,8	A	16	35,0	61,75	5,64	B
5	− 19,2	36,3	16,0	A	17	38,0	63,5	5,23	B
6	− 22,5	38,9	14,3	A	18	40,0	65,3	4,84	B
7	− 24,4	40,3	13,5	A	19	42,0	67,2	4,44	B
8	− 25,3	40,8	13,2	A	20	42,75	69,3	4,03	B + C
9	− 26,4	41,5	12,8	A	21	44,0	69,6	3,98	C
10	− 27,2	42,2	12,5	A	22	46,0	70,6	3,79	C
11	− 28,0	42,7	12,2	A + B	23	48,0	71,5 ¹⁾	3,63	C
12	− 31,6	44,5	11,4	A (metastab.)	24	50,0	73,0	3,37	C



bisherigen Angaben wurde kein kongruenter Schmelzpunkt des α -Tetrahydrats beobachtet, sondern ein Umwandlungspunkt



der bei 42,75° liegt. Die Lösung enthält bei dieser Temperatur 69,3% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oder 4,03 Mol Wasser auf 1 Mol Nitrat. Der Umwandlungs-

¹⁾ Der abgesaugte Bodenkörper enthielt 74,5% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, was der Zusammensetzung $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,21\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

punkt fällt also fast mit dem angegebenen Schmelzpunkt zusammen, und die Zusammensetzung der Lösung entspricht nahezu der des

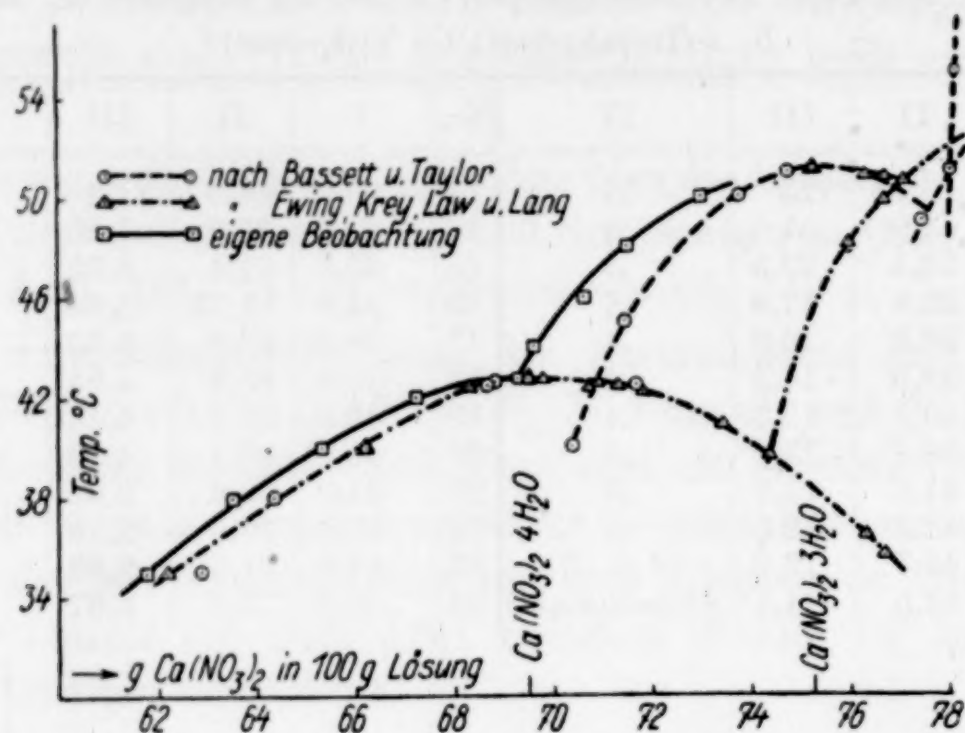


Fig. 2

reinen Tetrahydrats. Die Gleichgewichte zwischen Trihydrat und Lösung wurden in Intervallen von 2 Grad bestimmt. Unsere Werte

sind mit den älteren Messungen in Fig. 2 zusammengestellt.

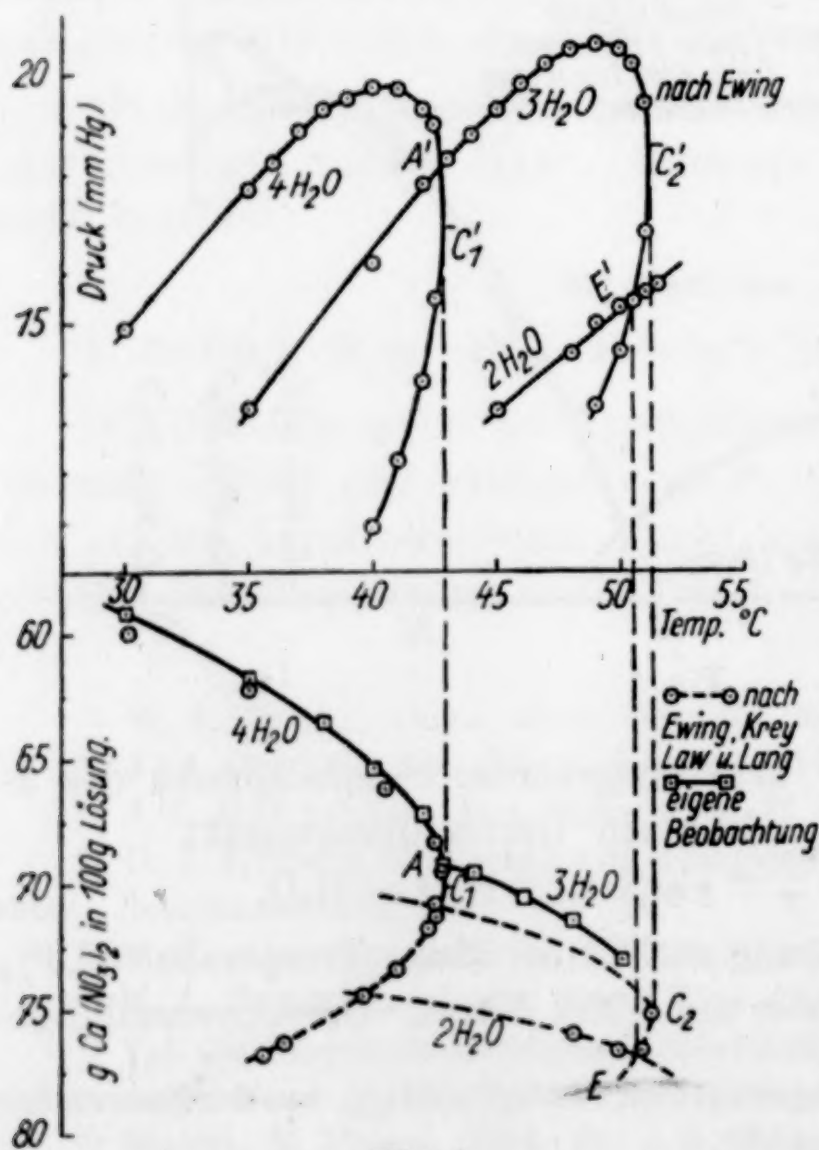


Fig. 3

Für die Richtigkeit der von uns erhaltenen Löslichkeitskurve sprechen die Dampfdruckmessungen, die W. W. EWING (l. c.) mit den an Tetrahydrat und Trihydrat gesättigten Lösungen ausgeführt hat. In Fig. 3 ist (mit vertauschten Koordinaten) ein Teil des Löslichkeitsdiagramms, das auch die Werte von EWING, KREY, LAW und LANG (l. c.) zum Vergleich enthält, mit dem entsprechenden Teil des Druck—Temperaturdiagramms von

EWING zusammen gezeichnet worden. Der dem Umwandlungspunkt *A* entsprechende Punkt im *P*—*T*-Diagramm ist *A'*. Läge ein eutektischer Punkt vor, so würde die Dampfdruckkurve des Tetrahydrats die des Trihydrats erst jenseits (in der Figur unterhalb) des Temperaturmaximums (Schmelzpunkt *C*₁ und *C*₁') schneiden, wie es der Fall ist bei dem Eutektikum Trihydrat-Dihydrat (*E* und *E'* liegen unterhalb von *C*₂ und *C*₂').

Das bei 39,6° schmelzende β-Tetrahydrat (vgl. H. S. TAYLOR und W. N. HENDERSON, l. c.) wurde bestätigt.

2. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. Tabelle 2 (vgl. Fig. 4)

(I: Temp. in ° C; II: Gramm Strontiumnitrat in 100 g Lösung; III: Mol Wasser auf 1 Mol Salz; IV: Bodenkörper. Unter IV bedeutet *A*: Eis; *B*: Tetrahydrat; *C*: wasserfreies Salz)

Nr.	I	II	III	IV	Nr.	I	II	III	IV
1	− 0,8	5,0	223	<i>A</i>	13	−14,5	44,4	14,7	<i>A</i> (metastab.)
2	− 1,4	7,5	145	<i>A</i>	14	+ 0,1	28,2	29,9	<i>B</i>
3	− 2,5	12,7	80,7	<i>A</i>	15	20,0	40,7	17,1	<i>B</i>
4	− 4,55	21,7	42,4	<i>A</i>	16	28,0	45,8	13,6	<i>B</i>
5	− 5,4	24,7	35,8	<i>A</i> + <i>B</i>	17	29,3	47,0	13,3	<i>B</i> + <i>C</i>
6	− 6,6	28,9	28,9	<i>A</i> (metastab.)	18	35,0	47,2	13,1	<i>C</i>
7	− 7,6	31,4	25,7	<i>A</i> „	19	60,0	48,3	12,6	<i>C</i>
8	− 8,8	35,1	21,7	<i>A</i> „	20	80,0	49,2	12,1	<i>C</i>
9	− 9,8	37,3	19,7	<i>A</i> „	21	105,0	51,2	11,2	<i>C</i>
10	−13,0	43,9	15,0	<i>A</i> „	22	13,7	46,6	13,5	<i>C</i> (metastabil)
11	−13,2	41,9	16,3	<i>A</i> „	23	− 5,0	45,7	14,0	<i>C</i> „
12	−13,9	42,6	15,8	<i>A</i> „					

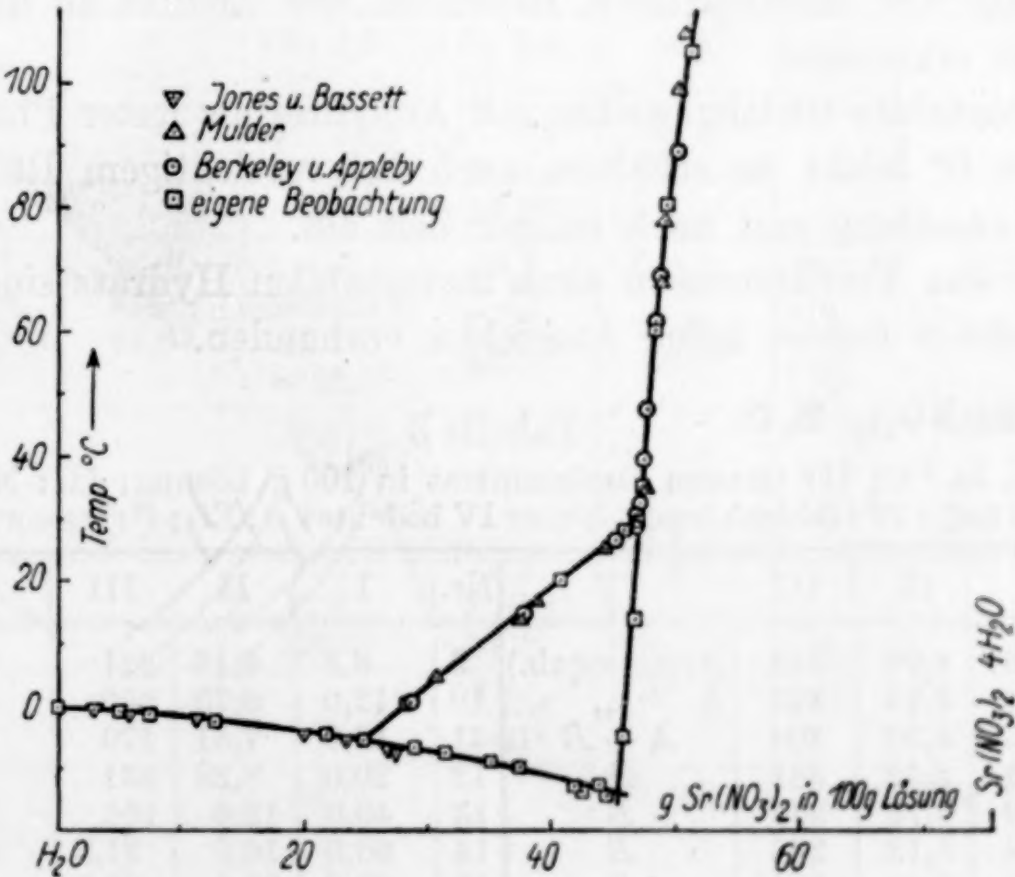


Fig. 4

Die erhaltenen Werte weichen kaum von denen ab, die in der Literatur angegeben werden. Neu bestimmt wurden der kryohydratische Punkt und mehrere metastabile Gleichgewichte mit Eis und mit Strontiumnitrat-Tetrahydrat als Bodenkörper. Der Umwandlungspunkt Tetrahydrat-Anhydrid-Lösung wurde durch thermische Analyse ermittelt (vgl. Fig. 5). Er liegt bei $29,3^{\circ}$ (BERKELEY und APPLEBY

fanden dilatometrisch $29,22^{\circ}$ und thermisch $29,3^{\circ}$).

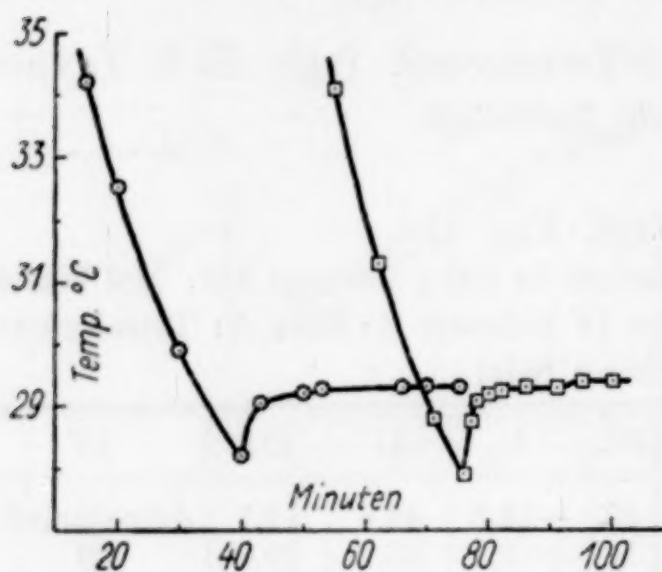


Fig. 5

Die metastabilen Gleichgewichte wurden folgendermaßen erhalten: eine Lösung, die mehr Nitrat enthielt, als dem kryohydratischen Punkt entsprach, wurde in einem weiten Reagenzglas abgekühlt. Nach einer geringen Unterkühlung trat Eisabscheidung von einer Stelle der Gefäßwand aus durch

die ganze Flüssigkeit hindurch ein, wobei sich annähernd konstante Temperatur ($\pm 0,3^{\circ}$) einstellte. Nun wurde rasch durch ein vorsichtig in den Eisbrei eingeführtes Filtrierröhrchen Lösung abgesaugt. Kryohydrat bildete sich erst, wenn die Gefäßwand durch das Thermometer oder das Filtrierröhrchen gekratzt wurde; das Kryohydrat war leicht an der andersartigen Reflexion des Lichtes an der Gefäßwand zu erkennen.

Metastabile Gleichgewichte mit Anhydrid als fester Phase waren bis etwa 0° leicht zu erhalten, auch bei vorsichtigem Rühren trat die Umwandlung erst nach einiger Zeit ein.

Für das Vorhandensein eines metastabilen Hydrats sind in dem untersuchten Gebiet keine Anzeichen vorhanden.

3. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Tabelle 3

(I: Temp. in $^{\circ}\text{C}$; II: Gramm Bariumnitrat in 100 g Lösung; III: Mol Wasser auf 1 Mol Salz; IV: Bodenkörper. Unter IV bedeutet A: Eis; B: wasserfreies Salz)

Nr.	I	II	III	IV	Nr.	I	II	III	IV
1	-4,0	4,06	343	B (metastab.)	9	8,8	6,16	221	B
2	-2,4	4,28	325	B	10	12,0	6,75	200	B
3	-0,55	4,56	304	A + B	11	16,0	7,51	179	B
4	-0,3	2,52	561	A	12	20,0	8,28	161	B
5	0,0	4,72	293	B	13	40,0	12,6	101	B
6	+2,8	5,13	268	B	14	60,0	16,9	71,3	B
7	4,6	5,40	254	B	15	80,0	21,4	53,3	B
8	6,4	5,74	238	B	16	100,0	25,5	42,4	B

Der kryohydratische Punkt liegt bei $-0,55^{\circ}$. Anschließend tritt wasserfreies Salz als feste Phase auf. Die Löslichkeitskurve verläuft bis etwa 20° schwach gekrümmt und dann geradlinig weiter. Die Ergebnisse der Messungen stimmen nahezu mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Das von HIRZEL (l. c.) beobachtete Dihydrat wurde nicht gefunden.

Zusammenfassung

In den Abhandlungen I bis III über die „Nitrate der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems und Wasser“ wurden untersucht: $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zu einer vergleichenden Übersicht zusammengefaßt. Sie enthält in der ersten Zeile die Ionenradien der Kationen nach steigenden Werten. In den übrigen Zeilen finden sich in Kursivschrift die Existenzgebiete der in der ersten Spalte angegebenen Bodenkörper, ausgedrückt durch die Differenz der Grenzkonzentrationen in Mol-%. Ferner sind die Schmelzpunkte

Tabelle 4

Ionenradius in Å-E.	Be 0,34	Mg 0,78	Zn 0,83	Cd 1,03	Ca 1,06	Sr 1,27	Ba 1,43
Eis		5,5	5,7	4,3	7,6	2,7	0,3
Enneahydrat .	—	$\uparrow 17,1^0$ 1,0	$\uparrow 17,6^0$ 1,4	4,6	—	—	—
Hexahydrat .	—	$\downarrow 13,5$ F. P.: 89,1 ⁰	$\downarrow 7,9$ F. P.: 36,5 ⁰	$\uparrow 3,5^0$ —	—	—	—
Tetrahydrat .	F. P.: 61,0 ⁰	— metastab. F. P.: $\sim 52,5^0$	10,1 F. P.: 45,5 ⁰	$\downarrow 17,3$ F. P.: 59 5 ⁰	12,3 1) $\uparrow 42,75^0$	4,3 \uparrow	—
Trihydrat . .		—	—	—	$\downarrow 7,1$ F. P.: 51,1 ⁰	$\uparrow 29,3^0$	—
Dihydrat . . .		15,3 F. P.: 129,5 ⁰	12,2 F. P.: 54,2 ⁰	5,6 $\uparrow 56,8^0$	1,1 $\uparrow 51,6^0$	—	—
Monohydrat .		—	F. P.: 74,0 ⁰	— $\downarrow 68,2$	— $\downarrow 71,9$	—	—
Anhydrid . . .		64,7				$\downarrow 93,0$	99,7

1) Schmelzpunkt der metastabilen β -Form: $39,6^{\circ}$.

der kongruent schmelzenden Hydrate angegeben. Für die inkongruent schmelzenden Hydrate sind die Umwandlungstemperaturen notiert neben Doppelpfeilen, deren Anfang und Ende die an der Umwandlung beteiligten Hydrate erkennen lassen.

Man erkennt folgende Regelmäßigkeiten (vgl. Fig. 6): Die Größe der Existenzbereiche der Enneahydrate und der Tetrahydrate geht

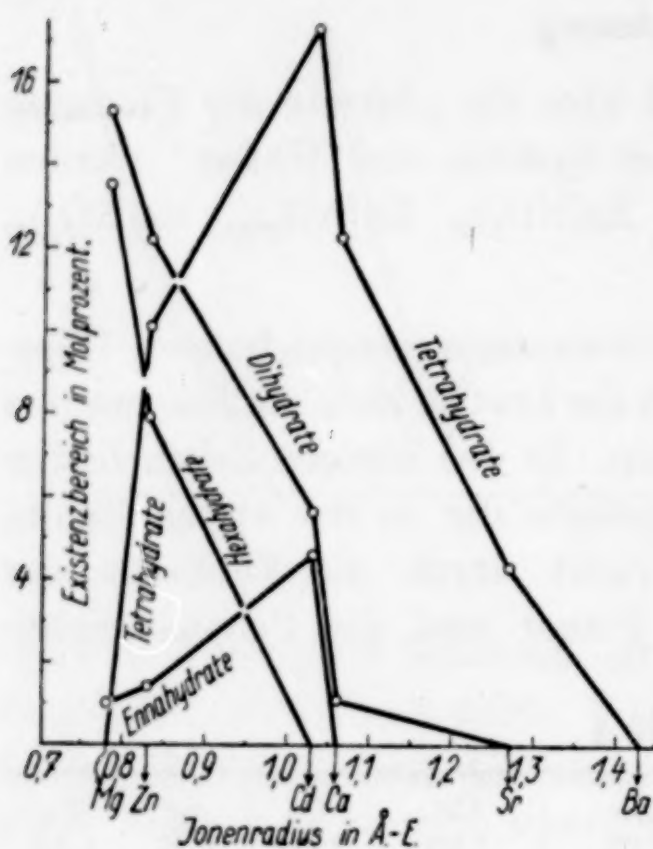


Fig. 6

mit steigendem Kationenradius beim Cadmiumnitrat durch ein Maximum. Bei den Hexahydraten und den Dihydraten werden die Existenzbereiche vom Magnesiumnitrat bis zum Bariumnitrat mit wachsendem Kationenradius kleiner.

R. FUNK¹⁾ hat noch die Löslichkeit der Nitrate folgender zweiwertig auftretender Metalle untersucht: Fe, Co, Ni, Cu und Mn. Seine Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Auch hier verschwindet bei höherem Ionenradius zuerst das Enneahydrat (Mn), und das Blei-

nitrat bildet wie das Bariumnitrat kein Hydrat. Sehr auffallend ist, daß keines dieser Nitrate ein Tetra- oder Dihydrat bildet, daß

Tabelle 5

Ionenradius in Å-E.	Ni 0,78	Co 0,82	Fe 0,83	Cu 0,85	Mn 0,91	Pb ²⁾ 1,32
Enneahydrat	↑ ↓ 16°	↑ ↓ 22°	↑ ↓ 12°	↑ ↓ 20°		—
Hexahydrat .	↑ ↓ 55° F. P.: (meta- stabil): 56,7°	↑ ↓ 55° F. P.: (meta- stabil): 56°	↑ ↓ 60,5° F. P.:	↑ ↓ 24,5° F. P.:	↑ ↓ 25,8° F. P.:	—
Trihydrat . .	↑ ↓ 95° F. P.:	↑ ↓ 91° F. P.:		↑ ↓ 114,5° F. P.:	↑ ↓ 35,5° F. P.:	—

¹⁾ R. FUNK, Z. anorg. u. allg. Chem. **20** (1899), 393; Ber. **32** (1899), 99.

²⁾ Nach den Löslichkeitswerten im LANDOLT-BÖRNSTEIN, V. Aufl. 1923. S. 679.

vielmehr bei allen (außer Bleinitrat) Trihydrate auftreten sollen. Vor kurzem hat J. SCHUMPELT¹⁾ bei der Untersuchung einer Isotherme des ternären Systems $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Tetrahydrat und Dihydrat als Bodenkörper nachgewiesen. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß auch die anderen in Tabelle 5 aufgeführten Nitrate keine Trihydrate bilden, sondern Tetrahydrate und Dihydrate. Dafür sprechen auch die von uns mit dem Zinknitrat gemachten Erfahrungen (vgl. Abhandlung II).

¹⁾ J. SCHUMPELT, Diss. Halle 1931. S. 25.

Jena, Chemisches Institut der Universität, 24. März 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1933.

Revision des Atomgewichtes des Tellurs Analyse des Tellurtetrabromids

Von O. HÖNIGSCHMID, R. SACHTLEBEN u. K. WINTERSBERGER

Mit 2 Figuren im Text

ASTON's¹⁾ neue Untersuchung des Massenspektrums des Tellurs ergab für dieses Element den überraschend hohen Atomgewichtswert $\text{Te} = 128,03$, der um eine halbe Einheit höher liegt als der derzeit international gültige Wert 127,5. Nachdem in vielen anderen Fällen ASTON's Atomgewichtsberechnungen, die im Widerspruche standen mit den nach chemischen Methoden ermittelten Atomgewichten, sich bei folgender Nachprüfung als richtig erwiesen, war auch hier dem Atomgewichtschemiker die Aufgabe gestellt, durch eine nach moderner Methodik ausgeführte Untersuchung festzustellen, wie weit der internationale Wert gesichert ist.

Die Ausnahmestellung, welche das Tellur in bezug auf sein Atomgewicht im periodischen System einnimmt, war der Anlaß zu einer ungewöhnlich großen Zahl von Untersuchungen, welche eine genaue Festlegung dieser Atomgewichtsgröße zum Zwecke hatten. Da die Theorie verlangte, daß das Atomgewicht des Tellurs niedriger sei als das des Jods, während der chemische Befund dieser Forderung widersprach, wurde immer wieder versucht zu erweisen, daß das Tellur ein Gemisch mehrerer Homologen darstelle, deren Trennung das Ziel jeder solchen Untersuchung war, wobei ein eventueller Erfolg durch Atomgewichtsbestimmungen der verschiedenen Tellurfraktionen festgestellt werden konnte. Eine erschöpfende kritische Zusammenstellung aller einschlägigen Untersuchungen gibt J. MEYER in ABEGG's Handbuch²⁾, aus welcher hervorgeht, daß das Atomgewicht des Tellurs trotz der auf seine Bestimmung aufgewendeten Mühe und Arbeit keineswegs zu den zuverlässigen Zahlen der internationalen Atomgewichtstabelle zählt, was schon aus der Tatsache erhellt, daß die internationale Kommission sich mit der Angabe der ersten Dezimale

¹⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. A. 132 (1931), 487.

²⁾ ABEGG-AUERBACH, Handb. d. anorg. Chem. (IV) 1, 796.

begnügt, damit zum Ausdruck bringend, daß diese eine Unsicherheit von ± 1 aufweist.

Die Ursache für diesen relativen Mißerfolg der zahlreichen Bemühungen ist in der Tatsache zu suchen, daß von den vielen angewandten Bestimmungsmethoden kaum eine, wenigstens in der bisherigen Ausführung, geeignet ist, einen zuverlässigen und genauen Wert zu ergeben, was aber keineswegs in mangelnder Experimentierkunst der Autoren, sondern lediglich im chemischen Verhalten des Tellurs und seiner Verbindungen seine Begründung findet. Das Tellur gehört zu jenen Elementen, die nur wenige zuverlässige Wägungsformen aufweisen, wodurch die Zahl der Möglichkeiten zur Bestimmung eines Verhältnisses, aus dem sich ein sicheres Atomgewicht berechnen läßt, sehr eingeschränkt wird.

Uns scheinen nur zwei unter den bisher angewandten Bestimmungsmethoden Aussicht auf Erfolg zu bieten, und zwar die klassische Methode der Oxydation metallischen Tellurs zu Dioxyd, welche direkt das Verhältnis von Tellur zu Sauerstoff ergibt, sowie die Analyse des Tellurtetrabromids, aus deren Ergebnis das Atomgewicht des Tellurs bezogen auf die sekundäre Silberbasis berechnet werden kann.

Die erste Methode setzt voraus, daß reinstes metallisches Tellur sowie das daraus in quantitativer Weise dargestellte Dioxyd zur sicheren Wägung gebracht werden kann. Beides sollte möglich sein. Das zu wägende Metall sollte in Form blasenfreier Reguli vorliegen und diese kann man wohl durch Schmelzen im Vakuum erhalten. Auch das Dioxyd muß vor der Wägung geschmolzen werden, was ohne teilweise Zersetzung gelingt, wenn ein Gefäßmaterial zur Anwendung kommt, das gegen schmelzendes Tellurdioxyd vollkommen widerstandsfähig ist. Diese Schwierigkeiten wurden wohl auch in der modernsten und besten der hierher gehörigen Untersuchungen, der von STÄHLER und TESCH¹⁾, nicht restlos überwunden, gleichwohl dürfte der von diesen Autoren ermittelte Atomgewichtswert $\text{Te} = 127,51$ der Wahrheit sehr nahe kommen.

Geeigneter und bequemer ausführbar als diese klassische Methode erscheint uns die Analyse des Tellurtetrabromids. Falls sich das Bromid, wie in der Literatur angegeben wird, im Hochvakuum unzersetzt sublimieren läßt — bei der Sublimation unter normalem Druck erleidet es Dissoziation — dann sollte auch seine genaue Wägung möglich sein. Die Analyse selbst dürfte, nachdem sich das Bromid in Gegenwart von Weinsäure ohne störende Hydrolyse in Wasser klar

¹⁾ A. STÄHLER u. BR. TESCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **98** (1916), 1.

löst, keine besonderen Schwierigkeiten bieten, da schon durch viele Analysen der Antimonhalogenide erwiesen ist, daß Weinsäure die Messung von Halogenion mit Silber in keiner Weise stört.

Die Bromidanalyse wurde schon von B. BRAUNER¹⁾ und von CHIKASHIGE²⁾ mit gutem Erfolg zur Bestimmung dieses Atomgewichtes angewandt. Allerdings entsprach die Ausführung dieser Untersuchungen nicht den Ansprüchen, die heute an solche Präzisionsbestimmungen gestellt werden müssen. So wurde das Bromid nur im Wasserstrahlvakuum sublimiert und das Sublimat im Kontakt mit der feuchten Laboratoriumsluft in das Wägegglas übertragen. Da das Bromid recht hygroskopisch ist, erfordert seine Manipulation vollkommenen Ausschluß von Feuchtigkeit. Es kann aber heute nicht schwer fallen, diese Fehlerquelle durch eine entsprechende Arbeitsweise, die für ähnliche Fälle schon längst ausgearbeitet worden ist, zu vermeiden.

Als wir an die Revision des Telluratomgewichtes herantraten, entschlossen wir uns nach einigen orientierenden Versuchen über die quantitative Synthese des Silbertellurids, die uns bald vor große Schwierigkeiten stellten, für die Bromidanalyse, welche uns als die vertrauenswürdigste Bestimmungsmethode erschien.

Reinigung des Ausgangsmaterials

Zur Gewinnung des benötigten reinen Tellurs gingen wir von einem metallischen Tellur der Baltimore Copper Smelting & Rolling Co. aus, von welchem uns Herr Dr. Ph. SIEDLER, Griesheim, eine größere Menge in freundlicher Weise zur Verfügung stellte, wofür ihm auch an dieser Stelle unser herzlicher Dank ausgesprochen sei. Die Reinigung dieses Materials führten wir nach zwei Methoden durch.

Die Gesamtmenge des Metalls wurde zunächst zwecks Entfernung des Hauptanteils der Verunreinigungen aus großen Quarzschiffchen in einem Rohr aus durchsichtigem Quarzglas im Wasserstoffstrom destilliert, wobei jedesmal die Destillation unterbrochen wurde, sobald etwa $\frac{9}{10}$ des Tellurs verdampft waren, so daß ein reichlicher Rückstand zurückblieb, der neben großen Mengen Tellur alle schwerer flüchtigen Metalle enthalten mußte.

Die weitere Reinigung der ersten Probe sollte unter Benutzung der Erfahrungen von STÄHLER und TESCH³⁾ und in Anlehnung an

¹⁾ B. BRAUNER, Monatsh. 10 (1889), 411.

²⁾ M. CHIKASHIGE, Journ. chem. Soc. 69 (1896), 881.

³⁾ A. STÄHLER u. BR. TESCH, l. c.

das von ihnen benutzte Verfahren durch Umwandlung des Metalls in das Tetrachlorid und fraktionierte Destillation desselben erfolgen. Das gepulverte Metall wurde in Quarzschiffchen gefüllt und in einem weiten Quarzrohr im Chlorstrom erhitzt. Das Tellur wird vom Chlor schon bei 150° unter Bildung des schwarzen Dichlorids angegriffen, das bald durch Aufnahme weiteren Chlors in das in flüssigem Zustande gelblich gefärbte Tetrachlorid übergeht. Sobald die im Schiffchen befindliche Schmelze rein hellgelb geworden war, wurde die Temperatur bis zur beginnenden Sublimation gesteigert. Bei jedem einzelnen Versuch wurde ein Vorlauf verworfen und nur die Mittelfraktion im Rohr kondensiert. Die Sublimationstemperatur wurde mittels geeichter elektrischer Röhrenöfen auf etwa 400° konstant gehalten. Zur Durchführung der ganzen Operation diente ein langes Quarzrohr, das mittels Flanschschliffs an einen kurzen Glasteil angeschlossen war, der durch einen Normalschliff mit der Trockeneinrichtung für das reine, einem Stahlzylinder entnommene Chlor in Verbindung stand. Das im Quarzrohr angesammelte Chlorid wurde in Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung das Tellur mittels destillierten Hydrazins gefällt. Das gründlich gewaschene und getrocknete Metall wurde einer nochmaligen Destillation im Vakuum unterworfen. Präparat I.

Dieses Präparat I wurde für die Vorversuche und einen Teil der Analysen der Endserie verwendet.

Ein anderer Teil des durch Destillation im Wasserstoff vorgereinigten Rohmaterials wurde auf dem Wege über das basische Nitrat und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Da die Auflösung des gepulverten metallischen Tellurs in Salpetersäure äußerst langsam vor sich geht, lösten wir das Metall zunächst in konzentrierter Salzsäure, der etwas Salpetersäure zugefügt wurde. Durch andauerndes Erhitzen wurde der Überschuß der Salpetersäure zersetzt, die verbleibende gelbe Lösung mit Wasser soweit verdünnt, daß gerade eine Hydrolyse unter Abscheidung von Tellurdioxyd vermieden werden konnte, die klare Lösung filtriert und mit frisch destilliertem Hydrazinhydrat reduziert. Das abgeschiedene Metall wurde mit Wasser und reinem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dieses feinverteilte gefällte Metall löst sich nun sehr leicht in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,25 bei etwa 70° . Eine höhere Temperatur muß vermieden werden, da sich sonst beträchtliche Mengen unlöslichen Tellurdioxyds abscheiden. Die Lösung wurde durch Abdampfen

konzentriert, wobei sich das basische Nitrat in prachtvollen Kristallen abscheidet. Das Nitrat wurde nochmals aus der Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,25 umkristallisiert und das getrocknete Salz im Porzellantiegel im elektrischen Ofen zu Dioxyd verglüht. Das Oxyd wurde in destillierter Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,12) gelöst und mit Hydrazin reduziert. Das abgeschiedene Metall wurde wieder mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei ist bei aller Sorgfalt eine teilweise Oxydation durch Luftsauerstoff nicht zu vermeiden. Deshalb wurde das Metallpulver zunächst in Quarzschiffchen in einem Strom von reinem Elektrolytwasserstoff geschmolzen und so lange erhitzt, bis die Oberfläche des geschmolzenen Metalls vollkommen blank erschien. Die glänzenden Metallstücke wurden in einem Quarzschiffchen in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr eingeführt, das durch Flanschschliff mit der Hochvakuumapparatur in Verbindung stand. Das Metall wurde nun im Hochvakuum bei möglichst niedriger Temperatur destilliert und diese Destillation unter Verwendung stets frisch gereinigter Quarzröhren noch zweimal wiederholt. Im Quarzschiffchen verblieb nur nach der ersten Destillation ein leichter, nicht metallischer Rückstand. Präparat II.

Prof. W. GERLACH führte auf unsere Bitte die spektroskopische Reinheitsprüfung unserer Tellurproben durch. Es wurden mehrere Präparate untersucht, von denen die folgenden die wichtigsten waren:

„Tellur Cl“, eine Probe, die aus dem Tellurtetrachlorid durch Reduktion mit Hydrazin gewonnen war und weder im Wasserstoff noch im Vakuum destilliert wurde.

„Tellur I“ entspricht dem obigen Präparat I, das durch fraktionierte Destillation des Chlorids und nachfolgende Destillation im Wasserstoff gereinigt wurde.

„Tellur II“ ist das obige Präparat II, über das basische Nitrat und durch dreimalige Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Prof. GERLACH teilt uns folgendes Ergebnis seiner Untersuchung mit:

„Die nach verschiedenen Reinigungsmethoden erhaltenen Tellurproben wurden in Hartglasröhrchen zusammengeschmolzen, herausgebrochen und spektralanalytisch untersucht. Sie waren von sehr verschiedenem Reinheitsgrad. Die Proben zeigten sämtlich Kupfer, einige davon außerdem Silber. Es ist interessant zu bemerken, daß Kupfer auch in dem vakuum-destillierten Material nachweisbar ist. Auch KÖTHNER¹⁾ hat sein Tellur spektralanalytisch untersucht und

¹⁾ P. KÖTHNER, Lieb. Ann. 319 (1901), 1.

darüber ausführlich berichtet. Über die Funkenanregung macht er nicht sehr genaue Angaben, doch läßt sich aus ihnen und aus der Struktur der von ihm wiedergegebenen Spektren die Art der Anregung erkennen. Er benutzte einen kondensierten Funken ohne oder mit sehr wenig Selbstinduktion. Gerade diese Anregungsart ist aber für den Nachweis von geringen Verunreinigungsmengen sehr ungeeignet.

Wir geben im folgenden die Spektren von drei verschiedenen Tellurproben und außerdem zum Vergleich mit den KÖTHNER'schen Spektren eine Aufnahme, welche mit einer Anregungsmethode gewonnen ist, die etwa der von KÖTHNER entsprechen muß.

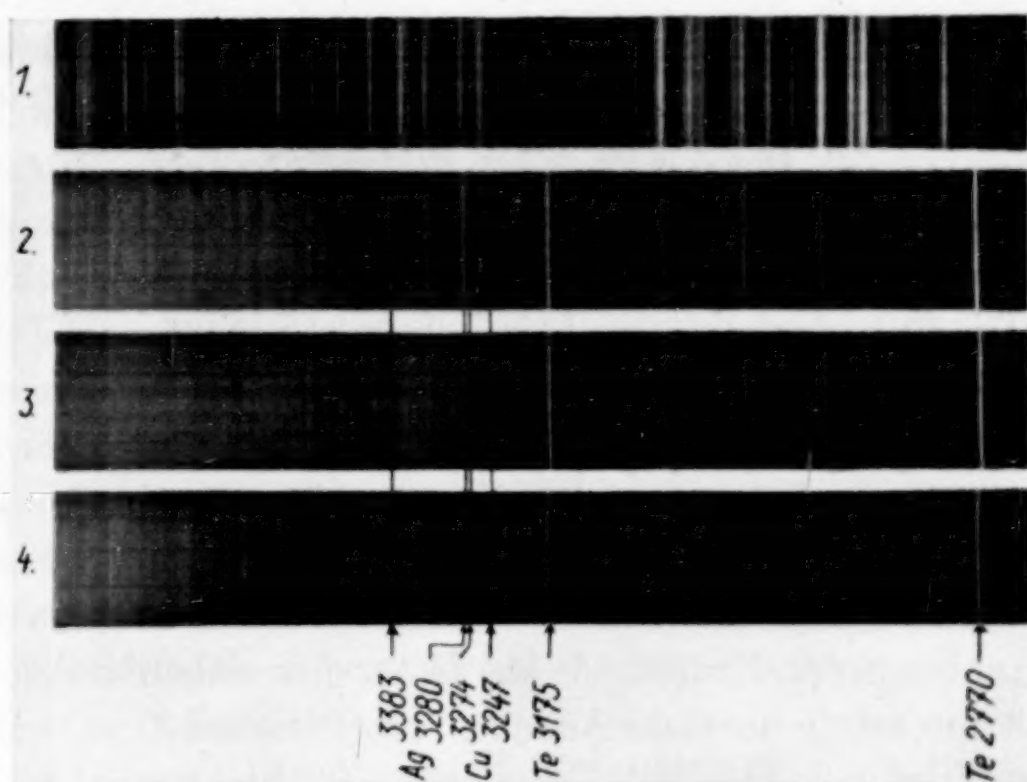


Fig. 1

Aufnahme 1 ist von einer „Tellur Cl“ bezeichneten Probe mit der KÖTHNER'schen Anregung gemacht. Sie zeigt neben Banden eine große Zahl von breiten Linien des Funkenspektrums des Tellurs.

Aufnahme 2 ist mit der gleichen Probe gemacht, aber unter Einschaltung von viel Selbstinduktion. Die bezeichneten Linien sind die Grundlinien des Kupfers und des Silbers. Man erkennt also, daß die KÖTHNER'sche Anregung für den Nachweis von Kupfer und Silber sehr ungeeignet ist, denn auf der Aufnahme 1 ist von diesen Linien auf der Reproduktion gar nichts, auf der Originalplatte nur eine schwache, wegen sehr vieler feiner Bandenlinien aber nicht einmal sicher identifizierbare Andeutung enthalten.

Aufnahme 3 ist von einer Tellurprobe, bezeichnet „Tellur I“, mit günstigsten Anregungsbedingungen gemacht.

Aufnahme 4 von einer Tellurprobe „Tellur II“ unter gleichen Bedingungen wie Aufnahme 3.

„Tellur I“ läßt Silber und Kupfer ebenfalls erkennen, jedoch schon wesentlich schwächer als „Tellur Cl“. Die Probe „Tellur II“ läßt gerade noch Kupfer erkennen, von Silber ist nichts mehr wahrnehmbar.

Die Mengen von Kupfer und Silber in den verschiedenen Proben können nur schätzungsweise angegeben werden, da Proben mit bekannten Zusätzen nicht zur Verfügung standen. Es wurden die aus anderen Erfahrungen bekannten Intensitäten bei sehr geringen Zusätzen von Kupfer und Silber zum Vergleich herangezogen, unter Berücksichtigung der während einer Funkenaufnahme verdampften Mengen. Diese größenordnungsmäßige Schätzung liefert folgende Beträge:

„Tellur Cl“ ... Ag 10^{-2} At.-% oder weniger; Cu 10^{-2} bis 10^{-3} At.-%,

„Tellur I“ ... Ag und Cu 10^{-3} bis 10^{-4} At.-%,

„Tellur II“ ... Cu 10^{-4} At.-% oder weniger.“

Aus diesem spektroskopischen Befund GERLACH's ergibt sich die für unsere Untersuchung wichtige Tatsache, daß das Präparat „Tellur I“, welches für die Ausführung der Vorversuche und der Analysen 1 bis 7 der Endserie Verwendung fand, noch nachweisbare Mengen von Cu und Ag enthielt, allerdings in so geringem Ausmaß, daß durch diese Verunreinigung die zweite Dezimale des Atomgewichtes nicht beeinflußt werden konnte. Das „Tellur II“, verwendet für die Analysen der Endserie 8 bis 11, erwies sich frei von Ag und sein Spektrum zeigte nurmehr Andeutungen der stärksten Cu-Linie, die GERLACH, wie er uns mitteilt, bei allen seinen Spektralaufnahmen findet. Jedenfalls sind die spektroskopisch erkannten Verunreinigungen auch des Präparates „Tellur I“ so gering, daß sie das gefundene Atomgewicht des Tellurs innerhalb der Fehlergrenzen der Meßgenauigkeit nicht zu beeinflussen vermögen, wie ein Vergleich der Ergebnisse der mit den beiden Präparaten ausgeführten Analysen zeigt. Wir glauben mit dem Präparat II ein vollkommen reines Tellur in Händen zu haben und auch das Präparat I war so rein, daß sein Gehalt an Ag und Cu nur mit Hilfe der speziellen Versuchsanordnung GERLACH's, nicht aber mit den von älteren Forschern angewandten Anregungsbedingungen erkannt werden kann.

Reinigung der Reagenzien

Wasser. Das zur Durchführung der Analysen verwendete Wasser wurde, ausgehend von dem destillierten Wasser des Laboratoriums durch eine Destillation mit alkalischem Permanganat und eine zweite mit Kaliumbisulfat, letztere unter Benutzung eines Zinnkühlers, gereinigt.

Salpetersäure. Die chemisch-reine Salpetersäure pro anal. des Handels wurde aus einem Jenenser Kolben mit eingeschnürtem Hals unter Benutzung eines Quarzkühlers destilliert und nur die Mittelfraktion, die bei nephelometrischer Prüfung vollkommen halogenfrei erschien, verwendet.

Hydrazinhydrat. Das Hydrazinhydrat von RASCHIG wurde mittels Platinkühlers destilliert.

Brom. Die Gewinnung reinsten Broms erfolgte nach der in unserem Laboratorium üblichen Methode, deren Grundzüge kurz folgende sind: Brom „Kahlbaum“ pro anal. wurde zunächst aus einer Lösung von reinem Kaliumbromid abdestilliert, dann mit Kaliumoxalat, das durch wiederholte Kristallisation bis zur Halogenfreiheit gereinigt worden war, zu Kaliumbromid umgesetzt, die Lösung desselben unter wiederholtem Zusatz kleiner Mengen angesäuerter Permanganatlösung abgedampft und das trockene Kaliumbromid im Platingefäß geschmolzen. Durch diese Behandlung muß das vorhandene Chlor und Jod entfernt worden sein. Das erhaltene Kaliumbromid wurde in wäßriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung mit reinstem, vollkommen halogenfreien Kaliumbichromat oxydiert, wobei die Menge des Bichromats so bemessen war, daß nur $\frac{3}{4}$ des vorhandenen Broms freigemacht werden konnten, so daß dieses nochmals aus der Lösung des nunmehr schon sehr reinen Kaliumbromids abdestilliert wurde. Das gereinigte Brom wurde über reinstem geschmolzenen Calciumbromid aufbewahrt.

Silber. Das reine Atomgewichtssilber wurde in gewohnter Weise durch wiederholte Kristallisation des Nitrats, Reduktion desselben mit Ammoniumformiat und nachfolgende elektrolytische Umfällung gewonnen.

Darstellung des Tellurtetrabromids

Metallisches Tellur reagiert mit Brom auch bei Eiskühlung recht lebhaft unter Bildung des Tetrabromids, so daß dessen Darstellung an sich keine Schwierigkeiten bietet.

Wir versuchten zunächst das Tellurbromid in ähnlicher Weise in analysenreiner Form zu gewinnen, wie seinerzeit etwa die Wismuthalogenide, nämlich durch Erhitzen des Metalls in dem betreffenden Halogendampf und nachfolgende Destillation bzw. Sublimation im Stickstoffstrom. Dieser Weg erwies sich als ungangbar, da wir bald die schon von BRAUNER gemachte Beobachtung bestätigt fanden, daß das Tetrabromid bei normalem Druck nicht ohne teilweise Dissoziation, die leicht an dem Auftreten des schwarzen Dibromids erkannt wird,

sublimierbar ist. Es mußte deshalb die Sublimation des Bromids im Hochvakuum vorgenommen werden. BRAUNER begnügte sich dabei mit dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe und wog das Bromid in luftgefülltem Wägegglas. Es ist natürlich viel vorteilhafter im Hochvakuum zu arbeiten und das Bromid eingeschlossen in evakuierten Glaskugeln zur Wägung zu bringen.

Wir verwendeten zur Darstellung und Sublimation des Bromids den in der Zeichnung (Fig. 2) widergegebenen, ganz aus Glas gefertigten Apparat. Zur Aufnahme des Tellurs diente der Reaktionsraum A,

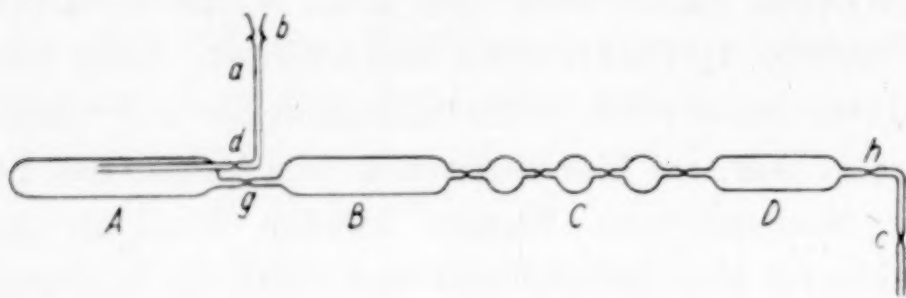


Fig. 2

in welchen das Metallpulver durch das Gaszuführungsrohr *a* eingefüllt wurde. Mittels des Normalschliffes *b* konnte der Apparat an ein ausgedehntes Trockensystem angeschlossen werden, durch welches er mit Luft, Stickstoff oder dem Gemisch von Stickstoff und Brom gefüllt werden konnte.

Die Luft wurde mit alkalischer Permanganatlösung gewaschen, in Trockentürmen, die mit konzentrierter Schwefelsäure und Glaschrot beschickt waren, sowie in einem mit resublimiertem Phosphor-pentoxyd gefüllten Rohr getrocknet. Komprimierter Stickstoff mit höchstens 0,01% Sauerstoff wurde bei 400° über reduzierte Kupfernetzspiralen, dann durch ein langes, mit vollkommen entwässertem, geschmolzenem Ätzkali gefülltes Rohr und schließlich gleichfalls über Phosphor-pentoxyd geleitet. Sollte der Stickstoff mit Brom beladen werden, so wurde er durch Umstellung einiger Hähne durch einen mit trockenem Brom gefüllten Blasen-zähler und ein angeschlossenes U-Rohr mit Phosphor-pentoxyd geführt. Die verschiedenen Gasleitungen liefen in einen Dreiweghahn zusammen, an welchen durch Vermittlung einer Glasfeder und eines Normalschliffes der Reaktionsapparat angeschlossen wurde. Zum Schmieren der Hähne und Schliffe, die mit Brom in Berührung kamen, diente sirupöse Metaphosphorsäure,

Zu Beginn des Versuches wurde die sorgfältig getrocknete und mit etwa 5 g Tellur beschickte Apparatur an das Trockensystem in senkrechter Stellung angeschlossen und zunächst mit Stickstoff gefüllt.

Das offene Ende des Apparates wurde mit einem Blasenähler verbunden der als Vorlage zur Aufnahme des überschüssigen Broms diente. Zur Einleitung der Reaktion wurde Bromdampf in den Reaktionsraum eingeführt und dort durch Kühlung mit Eiswasser kondensiert. Dabei ist eine quantitative Verflüssigung des Bromdampfes nicht möglich und beträchtliche Mengen entweichen durch das Kugelrohr, werden aber in der angeschlossenen, mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage fast vollständig zurückgehalten, so daß der Verlust auf ein Minimum herabgedrückt wird. Das im Reaktionsraum kondensierte Brom tritt bald mit dem Metallpulver in ruhige Reaktion und wenn etwa das Doppelte der für das angewandte Tellur berechneten Brommenge kondensiert war, so resultierte ein braungelb gefärbter Brei. Damit war aber keineswegs die Umwandlung des Metalls in das Tetrabromid quantitativ vollendet, die Reaktion benötigte vielmehr zu ihrem vollständigen Ablauf einiger Stunden, weshalb wir das breiartige Reaktionsprodukt über Nacht sich selbst überließen. Um Zutritt von Feuchtigkeit zu verhüten, blieb die Verbindung mit dem Trockensystem bei abgestelltem Dreiweghahn erhalten, während die Apparatur durch Abschmelzen der Verengung *c* geschlossen wurde. Nach etwa 15 Stunden war erfahrungsgemäß die Bromierung beendet.

Nach Öffnung der Schmelzstelle *c* wurde das überschüssige Brom durch Einleiten von trockenem Stickstoff unter gleichzeitigem Erwärmen des Reaktionsraums auf 50° ausgetrieben. War dies erreicht, so wurde das Gaszuleitungsrohr an der Verengung *d* abgeschmolzen, der ganze Apparat in horizontale Lage gebracht und das offene Ende desselben durch einen guten Vakuumschlauch mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Zwischen Pumpe und Apparat war ein Manometer und zur Abhaltung von Feuchtigkeit ein langes, mit geschmolzenem Ätzkali gefülltes Rohr eingeschaltet. Über den Reaktionsraum *A* und das Kugelrohr *C* wurden geeichte elektrische Röhrenöfen geschoben, so daß nur der Vorratsraum *B* und der Vorstoß *D* frei blieben. Die Temperatur des Kugelrohrs wurde auf etwa 350° konstant gehalten, die des Reaktionsraums allmählich gesteigert. Nur in seltenen Fällen erschien bei etwa 200° hinter dem ersten Ofen ein kleines schwarzes Sublimat von Dibromid, das durch Anheizen in den Vorstoß getrieben wurde. Bei etwa 350° begann die Sublimation des Tetrabromids. Dieses kondensierte sich, wenn die Sublimationstemperatur möglichst niedrig gehalten wurde, als lockeres, reingelbes Pulver, das den ganzen Vorratsraum erfüllte, bei höherer Temperatur jedoch als kompaktes, orangefarbenes Sublimat knapp hinter dem

Ofen. Das Präparat war stets ohne merklichen Rückstand flüchtig. Sobald die Sublimation vollendet war, wurden die Öfen abgestellt, der Reaktionsraum an der Verengung *g* abgeschmolzen, der Vakuumschlauch mittels einer Klemmschraube knapp hinter dem Apparat abgeklemmt und Wasserstrahlpumpe durch die Quecksilberhochvakuumpumpe ersetzt. Nachdem die Pumpe in Gang gesetzt war, wurde die den Vakuumschlauch abschließende Klemme im richtigen Moment geöffnet und der Apparat bis auf etwa 0,001 mm evakuiert. War dies erreicht, so wurde der Apparat an der Verengung *h* abgeschmolzen. Der ganze Apparat bestand jetzt nur mehr aus dem Vorratsraum *B*, dem Kugelrohr *C* und dem Vorstoß *D* und war damit sehr handlich geworden. Durch Heizung mittels eines entsprechend langen elektrischen Röhrenofens konnte jetzt das Bromid im Hochvakuum auf die einzelnen Kugeln recht gleichmäßig verteilt werden. Ein Vorlauf wurde in der Vorlage *D* gesammelt. Bei der Sublimation konnte es geschehen, daß das Bromid unter dem Druck seines eigenen Dampfes schmolz und sich flüssig in den Kugeln ansammelte. Spuren von schwarzem Dibromid, das durch Dissoziation entstehen konnte, ließen sich durch Erhitzen des Kugelrohrs auf 200° unschwer in den Vorstoß *D* treiben. Nach dem Erkalten wurden die einzelnen Kugeln vor dem Gebläse abgeschmolzen.

Wägung und Auflösung des Bromids

Die mit dem Bromid gefüllten Kugeln wurden sowohl in Luft durch Substitution mit geeichten Gewichten, sowie zur Bestimmung des Auftriebs unter Wasser gewogen. Temperatur der Luft und des Wassers, sowie der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Wägeraum und Barometerstand wurden an Präzisionsinstrumenten abgelesen.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine sehr zuverlässige Präzisionswaage von Kaiser und Sievers mit Mikroskopablesung, die sich durch vorzügliche Konstanz und hohe Empfindlichkeit (0,1 mg bewirkt einen Ausschlag von 10 Skalenteilen im Mikroskop) auszeichnet. Zur Reduktion auf das Vakuum wurden die Gewichte von Silber, Silberbromid und Glas entsprechend ihren spezifischen Gewichten und der momentanen Luftdichte korrigiert. Folgende spezifische Gewichte wurden der Berechnung der Korrekturen zugrunde gelegt: $\text{Ag} = 10,49$; $\text{AgBr} = 6,47$; $\text{Glas} = 2,64$.

Das Tellurtetrabromid löst sich, wie schon BRAUNER angegeben hat, vollkommen klar in einer konzentrierten Weinsäurelösung, von 1 Teil Weinsäure auf 1 Teil Wasser, und die erhaltene konzentrierte

Lösung, die gelb gefärbt ist, läßt sich beliebig mit Wasser verdünnen, ohne daß eine Abscheidung von Tellurdioxyd stattfindet.

Um festzustellen, ob die Analyse des Bromids durch den großen Weinsäurezusatz störend beeinflußt wird, führten wir eine Kaliumbromidanalyse aus, indem wir der Lösung des im Stickstoffstrom geschmolzenen Salzes die gleiche Menge Weinsäure zufügten, wie sie bei den Tellurbromidanalysen zur Anwendung kam. 5,16943 g KBr im Vakuum waren äquivalent mit 4,68582 g Ag im Vakuum und lieferten 8,15717 g AgBr im Vakuum. Hieraus berechnen sich die Verhältnisse $\text{KBr} : \text{Ag} = 1,103207$ (1,103197) und $\text{KBr} : \text{AgBr} = 0,633728$ (0,633719) in voller Übereinstimmung mit unseren letzten Bestimmungen dieser Größen (in Klammer), welche ja ohne Weinsäurezusatz ausgeführt worden sind, woraus hervorgeht, daß ein solcher die Bromidanalyse in keiner Weise störend beeinflußt.

Wir brachten die gewogene Kugel in einen starkwandigen, mit präzis eingeschliffenem, unten konisch verlaufendem Stopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt, fügten 25 cm³ der konzentrierten Weinsäurelösung hinzu und verschlossen den Kolben mit dem angefeuchteten Stopfen, der noch durch ein darüber gebundenes Stück Leinen gesichert wurde. Der Kolben wurde mit Eiswasser abgekühlt und dann durch kurzes, ruckartiges Schütteln die Kugel zerschlagen. Die Auflösung des Bromids ging in der geringen Menge Flüssigkeit relativ langsam vor sich, war aber in etwa 2 Stunden vollendet. Die erhaltene, dunkelgelbe Lösung wurde nach vorsichtigem Öffnen des Kolbens auf etwa 500 cm³ verdünnt, wobei sie sich vollkommen entfärbte, und durch einen gewogenen Platin-Neubauertiegel filtriert. Das Filtrat wurde direkt im Fällungskolben gesammelt, die Glasscherben sorgfältig mit salpetersäurehaltigem Wasser durch Dekantation gewaschen und schließlich im Filtriertiegel gesammelt. Nach dem Trocknen bei 300° im Porzellantrockenofen wurde der Tiegel mit dem Scherben durch Substitution gewogen. Damit war das Gewicht des Bromids festgelegt.

Analyse des Tellurtetrabromids

Die Analyse des Tetrabromids erfolgte in der üblichen Weise durch Bestimmung der beiden Verhältnisse $\text{TeBr}_4 : 4\text{Ag} : 4\text{AgBr}$ unter Benutzung des Nephelometers.

Nachdem in einigen Vorversuchen durch gravimetrische Messung des aus der Bromidlösung durch überschüssiges Silber gefällten Silberbromids das Atomgewicht innerhalb enger Grenzen festgelegt war,

wurde eine Serie von nephelometrischen Titrationsen ausgeführt. In den meisten Fällen wurde auch das gefällte Bromsilber gewogen. Nach der ersten Wägung des bei 300° während 15 Stunden getrockneten Bromsilbers wurde die Hauptmenge desselben in einen gewogenen Porzellantiegel übertragen und unter Einleiten von Bromdampf geschmolzen. Durch eine neue Wägung wurde der Schmelzverlust bestimmt, der niemals mehr als 1—2 Zehntelmilligramm betrug. Das geschmolzene Bromsilber war nach dem Erstarren stets rein hellgelb und durchsichtig, frei von allen Verunreinigungen, ein Beweis dafür, daß es durch den üblichen Waschprozeß von der leicht anhaftenden Weinsäure vollkommen befreit worden war.

Vorversuche

Verhältnis $\text{TeBr}_4 : 4 \text{AgBr}$

Nr.	Probe	TeBr_4 im Vakuum	AgBr im Vakuum	$\text{TeBr}_4 : 4 \text{AgBr}$	Atomgewicht von Te
1	I	2,39156	4,01678	0,595392	127,59
2	I	5,07407	8,52222	0,595393	127,59
3	I	2,68834	4,51555	0,595352	127,56
		10,15397	17,05455	0,595382	127,58

Verhältnis $\text{TeBr}_4 : 4 \text{Ag}$

Nr.	Probe	TeBr_4 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{TeBr}_4 : 4 \text{Ag}$	Atomgewicht von Te
4	I	1,58285	1,52728	1,03639	127,56
5	I	2,23181	2,15354	1,03635	127,54
6	I	2,44216	2,35609	1,03653	127,62
		6,25682	6,03691	1,03643	127,58

Endserie

Verhältnis $\text{TeBr}_4 : \text{Ag}$

Nr.	Probe	TeBr_4 im Vakuum	Ag im Vakuum	$\text{TeBr}_4 : \text{Ag}$	Atomgewicht von Te
1	I	3,74734	3,61552	1,03646	127,59
2	I	3,45213	3,33043	1,03654	127,62
3	I	2,70643	2,61118	1,03648	127,60
4	I	2,51726	2,42877	1,03643	127,58
5	I	3,09138	2,98265	1,03645	127,59
6	I	4,38655	4,23194	1,03653	127,62
7	I	1,96375	1,89456	1,03652	127,62
8	II	1,86236	1,79680	1,03649	127,60
9	II	4,30945	4,15780	1,03647	127,60
10	II	4,64841	4,48469	1,03651	127,61
11	II	2,48613	2,39864	1,03648	127,60
		35,17119	33,93298	1,03649	127,60

Verhältnis $\text{TeBr}_4 : 4\text{AgBr}$

Nr.	Probe	TeBr_4 im Vakuum	AgBr im Vakuum	$\text{TeBr}_4 : 4\text{AgBr}$	Atomgewicht von Te
1a	I	3,74734	6,29383	0,595399	127,59
2a	I	3,45213	5,79759	0,595442	127,62
3a	I	2,70643	4,54571	0,595381	127,58
4a	I	2,51726	4,22774	0,595415	127,60
5a	I	3,09138	5,19204	0,595408	127,60
6a	I	4,38655	7,36692	0,595439	127,62
7a	I	1,96375	3,29790	0,595455	127,63
8a	II	1,86236	3,12770	0,595441	127,62
9a	II	4,30945	7,23780	0,595409	127,60
10a	II	4,64841	7,80641	0,595461	127,64
11a	II	2,48613	4,17530	0,595437	127,62
		35,17119	59,06894	0,595426	127,61

Als Mittel dieser zweiundzwanzig Bestimmungen ergibt sich für das Atomgewicht des Tellurs der Wert $\text{Te} = 127,61$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von $\pm 0,01$.

Zur Fällung von insgesamt 35,17119 g TeBr_4 wurden 33,93298 g Ag benötigt und dabei 59,06894 g AgBr erhalten. Daraus berechnen sich die beiden Verhältnisse $\text{TeBr}_4 : 4\text{Ag} = 1,03649$ und $\text{TeBr}_4 : 4\text{AgBr} = 0,595426$.

Diskussion der Resultate

Unser Tellurwert $\text{Te} = 127,61$ stimmt nahe überein mit den Ergebnissen der Bromidanalysen von BRAUNER, nämlich 127,65¹⁾, ist aber merklich höher als die von STÄHLER und TESCH aus dem Verhältnis $\text{Te} : \text{TeO}_2$ ermittelte Zahl 127,51. Wir halten die Analyse des Tetrabromids für die sicherste Methode zur Bestimmung dieses Atomgewichtes und haben deshalb volles Vertrauen zu unserem neuen Wert, der durch weitere Bestimmungen nach anderen Methoden kontrolliert werden soll.

Der Zweck unserer Untersuchung war die Überprüfung der Frage, ob das von ASTON aus dem Massenspektrum berechnete Atomgewicht $\text{Te} = 128,03$ mit dem chemischen Befund in Einklang gebracht werden könne. Als wir im Verlauf der Untersuchung die Überzeugung gewannen, daß das gesuchte Atomgewicht weit niedriger sei als der aus dem Massenspektrum abgeleitete Wert, teilte der eine von uns ASTON dieses Ergebnis mit und erbat seine Meinung darüber. In seiner Antwort verwies ASTON darauf, daß er mit TeCl_4 nur ein unvollkommenes Massenspektrum des Tellurs erhalten habe, während es in der Zwischenzeit K. T. BAINBRIDGE gelungen sei, ein viel besseres

¹⁾ ABEGG-AUERBACH, Handb. d. anorg. Chem. (IV) 1, 820.

Tellurspektrum aufzunehmen, in welchem er noch einige leichtere Tellurisotopen feststellen konnte, die ihm, Aston, entgangen waren. Durch Kombination seiner Resultate mit denen von Aston berechnet BAINBRIDGE das chemische Atomgewicht des Tellurs zu $\text{Te} = 127,58 \pm 0,15$. Demnach stimmt der chemische Wert mit dem auf massenspektroskopischem Wege berechneten Atomgewicht des Tellurs sehr gut überein.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Darstellung des Tellurtetrabromids und seiner Sublimation im Hochvakuum beschrieben. Die Analyse des Bromids, ausgeführt durch die Bestimmung der beiden Verhältnisse $\text{TeBr}_4 : 4\text{Ag} : 4\text{AgBr}$, ergab des Atomgewicht

$$\text{Te} = \underline{127,61}$$

bezogen auf $\text{Ag} = 107,880$.

Die Untersuchung wurde durch die finanzielle Unterstützung seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Münchener Universitätsgesellschaft ermöglicht, wofür wir unseren Dank aussprechen.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. März 1933.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonate

VON CARL KRÖGER UND ERNST FINGAS

Mit 6 Figuren im Text

Die Verfolgung der Einwirkung von Wasserdampf auf Alkalicarbonate ist aus zweierlei Gründen von Interesse; einmal, um Aufschluß zu erhalten, inwieweit diese Reaktionen bei der katalytischen Mitwirkung der Alkalicarbonate bei der Wasserdampfzersetzung an Kohle und Koks eine Rolle spielen¹⁾, zum anderen, ob der erreichbare Grad der Umsetzung ein solcher ist, daß diese Reaktion zu einer Darstellung von wasserfreien Alkalihydroxyden ausgebaut werden kann. Irgendwelche quantitativen Angaben liegen bisher noch nicht vor, obschon GAY-LUSSAC und THENARD²⁾ (1811), sowie ROSE³⁾ die Möglichkeit der Spaltung wenigstens des Natriumcarbonats bei starkem Erhitzen im Wasserdampfstrom in Natriumhydroxyd und Kohlensäure erkannten, obgleich es nicht feststeht, inwieweit ihre Versuchsergebnisse durch die Kieselsäure der Reaktionsgefäße beeinflusst sind.

Die bei der Einwirkung von Wasserdampf auf feste Alkalicarbonate auftretenden Gleichgewichte sind divariant. Auf Grund der Näherungsformel nach NERNST:

$$\log K = \frac{\log p_{\text{CO}_2}}{\log p_{\text{H}_2\text{O}}} = - \frac{Q}{4,571 T} + 0,4, \quad p_{\text{CO}_2} = - \frac{K}{K + 1}$$

würden etwa die in Tabelle 1 angegebenen Partialdrucke von Kohlendioxyd im strömenden Wasserdampf unter Atmosphärendruck zu erwarten sein, wenn für die Wärmetönungen der Spaltung beim Lithiumcarbonat 23400 cal, beim Kaliumcarbonat 37900 und beim Natriumcarbonat 32300 cal eingesetzt werden.

Hiernach wäre also nur ein ganz geringer Umsatz zu erwarten. Die folgenden Versuche sind nun unternommen, um die bei diesen Reaktionen sich tatsächlich einstellenden Verhältnisse klarzustellen.

¹⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 321.

²⁾ GAY-LUSSAC u. THENARD, Rech. phys. chim. 2 (1811), 183.

³⁾ ROSE, Pogg. Ann. 86 (1852), 11.

Tabelle 1

Li_2CO_3 t°	K	p_{CO_2} in mm	K_2CO_3 t°	K	p_{CO_2} in mm	Na_2CO_3 t°	K	p_{CO_2} in mm
863	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$	863	$6 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-7}$	911	$4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-5}$
903	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-3}$	903	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-6}$	1006	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$
953	$10 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-3}$	1033	$23 \cdot 10^{-9}$	$20 \cdot 10^{-6}$	1033	$4 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$
1015	$23 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1113	$89 \cdot 10^{-9}$	$70 \cdot 10^{-6}$	1073	$7 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-4}$
1073	$43 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	1173	$21 \cdot 10^{-8}$	$20 \cdot 10^{-5}$	1123	$13 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-4}$

Die Schwierigkeit der Durchführung dieser Versuche liegt im Bau und der Handhabung des geeigneten Reaktionsgefäßes. Da eine Einwirkung erst bei höherer Temperatur in erheblichem Maße zu erwarten ist, scheiden also silikatische (keramische) Materialien von vornherein aus. Auch Rohre aus anderen Oxyden, wie Zirkonoxyd, Aluminiumoxyd usw. sind infolge der Reaktionsfähigkeit der Soda bei diesen Temperaturen unbrauchbar; allenfalls noch Magnesiumoxyd, da ja im System Magnesiumoxyd-Natriumoxyd keine Verbindungsbildung eintritt. Am besten eignen sich naturgemäß Edelmetallrohre aus Gold oder Silber. Wir bedienten uns deshalb, nachdem sich eine Versilberung von keramischen Kontaktpipetten als unzureichend erwiesen hatte, einer Kontaktpipette aus Feinsilber, deren Zuleitungen aus Porzellan waren, um eine zu hohe Wärmeableitung zu verhindern. Da Silber bei 960° schmilzt, konnten die Versuche nur bis etwa 900° durchgeführt werden, außer bei der Umsetzung der Soda mit Wasserdampf, die in einer besonderen Nickelapparatur bei noch höheren Temperaturen untersucht wurde.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat

Die Skizze 1a gibt die verwendete Kontaktpipette wieder. Sie besteht aus einem Silberrohr a von 14 cm Länge und 20 mm Durchmesser, an dessen Enden zwei reinsilberne Kappen b_1 und b_2 aufgeschraubt sind. Diese Kappen besitzen je eine Stopfbuchse, so daß mittels der Schrauben c_1 und c_2 aus Silberstahl die Gaszuführungs- und Ableitungsrohre e_1 (Porzellanrohr von 9 mm Durchmesser, 5 mm lichter Weite), e_2 (1 mm Porzellankapillare) angesetzt werden konnten. Als Dichtungsmittel diente ausgeglühte Asbestschnur. Die Bohrung d der Kappe b_2 diente zur Aufnahme des Thermoelementes. Die Füllung der Pipette, die außerdem noch Feinsilberspäne zur Erzielung einer größeren Oberfläche der Substanz enthält, erfolgte durch die Stopfbuchse b_1 , da die Silberkappen bei längerem Erhitzen auf $800\text{--}900^\circ$ durch innere Diffusion des Metalls sich fest mit dem Silberrohr ver-

löteten. Bei den Silberstahlschrauben c_1 , c_2 war das nicht der Fall. Das Gaszuführungsrohr e_1 war an den Überhitzer d angeschlossen (vgl. die Apparatskizze 1).

Zur Erzeugung des konstanten Wasserdampfstromes von etwa 1 g/Std. diente der adiabatische Kolben A .¹⁾ Als Siedeflüssigkeit wurde Ameisensäure, bzw. Toluol genommen. An die Porzellankapillare e_2 , die als Gasabführungsrohr diente, schlossen sich die Messingkapillaren 1 und 2, ein Manometer M und die Einstell-, sowie

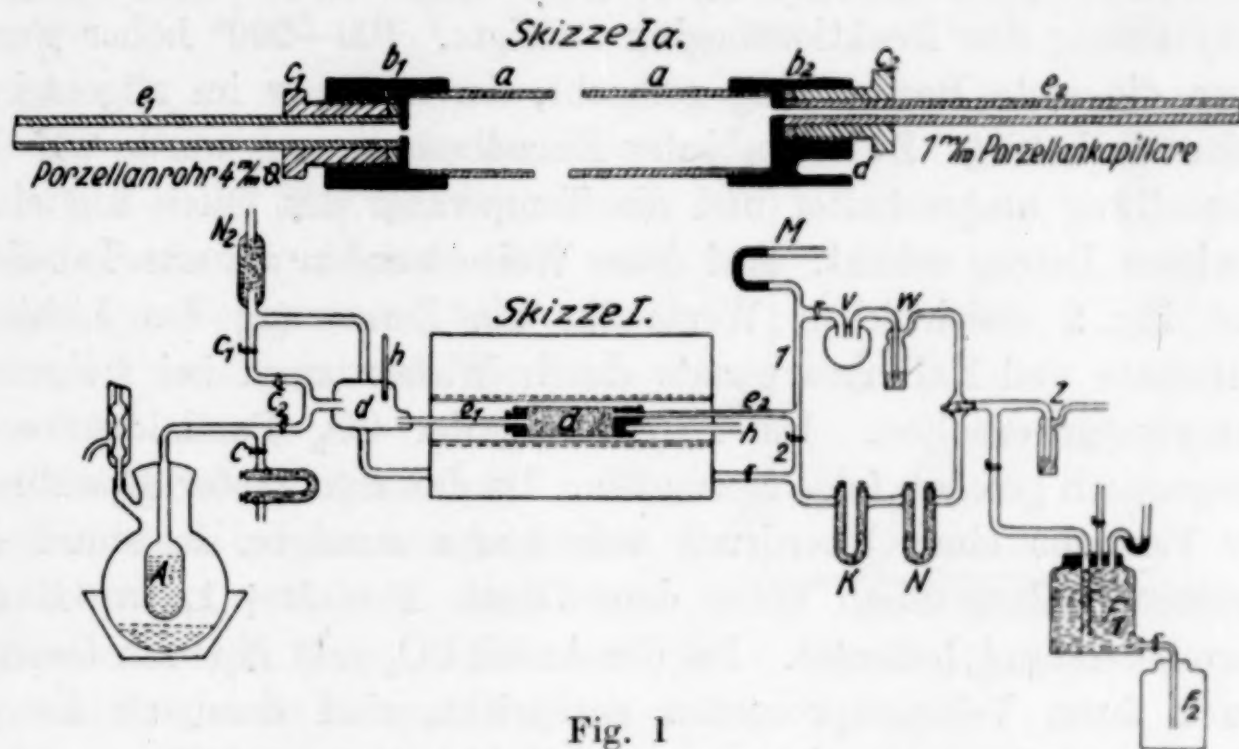


Fig. 1

Adsorptionsapparatur an. Das Manometer diente dazu, einen etwa in der Apparatur herrschenden Überdruck messen zu können. Die Adsorptionsapparatur bestand aus Chlorcalcium- (K) und Natronkalkrohren (N), um die Menge des geströmten Wasserdampfes und der gebildeten Kohlensäure zu messen. Die Einstellapparatur bestand aus einer Vorlage V zur Kondensation des Wasserdampfes und einer Waschflasche W mit Bariumhydroxydlösung, zur Bestimmung des Reaktionsbeginns. Als Abschluß der Apparatur diente die Schwefelsäurevorlage Z .

Die Temperatur wurde thermoelektrisch gemessen und durch die Fixpunkte von Zinn, Blei, Zink, Antimon und Kochsalz bestimmt.

Die U-Rohre wurden stets mit Stickstoff gefüllt gewogen. Nach dem Versuch wurde durch die Leitung u mit Stickstoff nachgespült, um restliches Wasser und Kohlendioxyd noch zur Adsorption zu bringen. Desgleichen konnte der Stickstoff auch durch die Hähne c_1 und c_2

¹⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. E. FINGAS, Gas- u. Wasserf. 74 (1931), 571.

des Überhitzers über die Substanz geschickt werden, um diese während des Anheizens von den letzten Spuren Wassers oder Bicarbonats zu befreien.

Die Versuche

Nach Einfüllung einer bestimmten Menge Carbonat (Kahlbaumpräparate) in die Kontaktpipette, wurde im Stickstoffstrom angeheizt, bis sich die Barytlösung nicht mehr trübte, also alles Bicarbonat zersetzt war. Erst dann wurde der Wasserdampfstrom eingeschaltet und die Temperatur langsam gesteigert, bis eine erneute Trübung der Barytlösung den Reaktionsbeginn anzeigte. 100—200° höher wurde dann die erste Bestimmung gemacht, deren Dauer im allgemeinen 1 Stunde betrug. Zwischen jeder Einzelbestimmung wurde auf den Einstellweg umgeschaltet und die Temperatur des Ofens um einen gewissen Betrag erhöht. Auf diese Weise wurden die aus Tabelle 2 und Fig. 2 ersichtlichen Werte für die Zersetzung des Lithiumcarbonats und Kaliumcarbonats durch Wasserdampf bei steigender Temperatur erhalten. Die Errechnung der CO_2 -Partialdrucke im Gasmisch geschah folgendermaßen. Da das Manometer M während der Versuche einen Überdruck von 1 mm anzeigte, so stand das strömende Gasmisch unter dem Druck $P = B + 1$, wo B den Barometerstand bedeutet. Da der Anteil CO_2 und H_2O am Gesamtdruck ihren Volumenprozenten entspricht, sind demnach die gefundenen molaren Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser ihren Partialdrucken proportional. Die insgesamt geströmte Gasmenge G ist also:

$$G = \frac{22410}{M_{\text{CO}_2}} \cdot a + \frac{22410}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot b,$$

wo a und b die gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure und Wasser in Gramm, M_{CO_2} und $M_{\text{H}_2\text{O}}$ die Mol-Gewichte von Kohlensäure und Wasser bedeuten. Aus

$$\frac{\frac{22410}{M_{\text{CO}_2}} \cdot a \cdot 100}{\frac{22410}{M_{\text{CO}_2}} \cdot a + \frac{22410}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot b} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P}$$

folgt

$$\frac{\frac{a}{M_{\text{CO}_2}}}{\frac{a}{M_{\text{CO}_2}} + \frac{b}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P}.$$

Der Kohlensäurepartialdruck ergibt sich also aus dem Produkt von Gesamtdruck P ·gefundener Menge CO_2 in Millimol, dividiert

durch die Summe gefundener Mengen Kohlensäure und Wasser in Millimolen.

Der Reaktionsbeginn, kenntlich an der Trübung der Barytlösung, beginnt beim Lithiumcarbonat bei 550°, beim Kaliumcarbonat bei 300°.

Tabelle 2

Li_2CO_3	590°	660°	723°	K_2CO_3	590°	630°	755°
$a = g \text{ CO}_2/\text{Stde.}$	0,0045	0,0645	0,0576	$a = g \text{ CO}_2/\text{Stde.}$	0,002	0,004	0,0025
$b = g \text{ H}_2\text{O}/\text{Stde.}$	0,9000	0,8030	0,8000	$b = g \text{ H}_2\text{O}/\text{Stde.}$	0,800	0,798	0,8650
$p_{\text{CO}_2} \text{ mm}$	1,57	24,8	22,4	$p_{\text{CO}_2} \text{ mm}$	0,770	1,560	0,89

Wie aus den Versuchen der Tabelle 2 folgt (Fig. 2), tritt beim Lithiumcarbonat oberhalb 660° mit steigender Temperatur kein vermehrter Umsatz ein, d. h. die Reaktion wird durch das entstandene Reaktionsprodukt beeinflusst. Es wurde deshalb bei den nun folgenden Versuchen so verfahren, daß vom Lithiumcarbonat, bzw. Kaliumcarbonat stets gleiche Mengen (2 g, bzw.

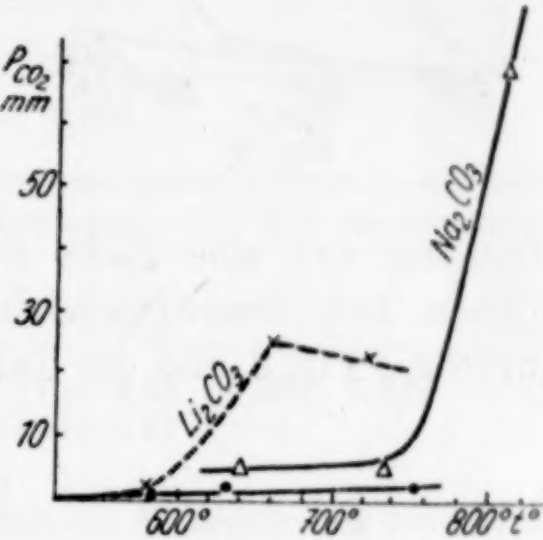


Fig. 2

5 g, die ungefähr die gleichen Volumen einnehmen) für jeden Versuch bei einer bestimmten Temperatur neu eingefüllt wurden. Das Anheizen erfolgte im Stickstoffstrom, bis sich die gewünschte konstante Temperatur eingestellt hatte. Darauf wurde der Wasserdampfstrom eingeschaltet und die Reaktionsgase sofort 1 Stunde lang durch die Adsorptionsapparatur geleitet. Es ergaben sich so die Werte der Tabelle 3. Die CO_2 -Partialdrucke sind in der schon angegebenen Weise aus den aufgefangenen Kohlensäure- und Wassermengen (a und b) berechnet worden.

Tabelle 3

Li_2CO_3	590°	630°	663°	665°	685°	755°	830°
$a = g \text{ CO}_2/\text{Stde.}$	0,0045	0,0435	0,1205	0,1300	0,1720	0,2250	0,2845
$b = g \text{ H}_2\text{O}/\text{Stde.}$	0,9000	0,7170	0,7664	0,7810	0,8200	0,7450	0,7325
$p_{\text{CO}_2} \text{ mm}$	1,57	18,32	44,91	47,74	60,15	92,52	104,30

K_2CO_3	590°	630°	760°	840°
$a = g \text{ CO}_2/\text{Stde.}$	0,0020	0,0040	0,0190	0,0210
$b = g \text{ H}_2\text{O}/\text{Stde.}$	0,8000	0,7980	0,6550	0,4900
$p_{\text{CO}_2} \text{ mm}$	0,77	1,56	8,92	13,05

Diese Werte sind in der Fig. 3 graphisch aufgetragen. Die Kurve a_1 , die die Kohlensäuredrucke des Lithiumcarbonats wieder-

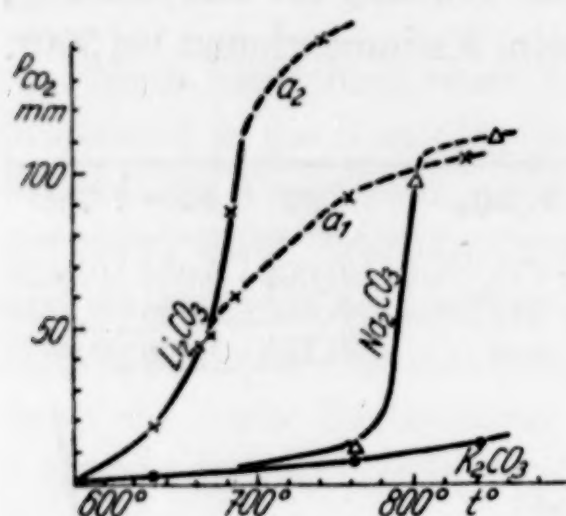


Fig. 3

gibt, zeigt bei etwa 650° einen Wendepunkt, d. h. bei höherer Temperatur ist die Beeinflussung des Zersetzungsdruckes durch die in 1 Stunde entstehende Menge Reaktionsprodukt schon zu groß. Es wurde deshalb versucht, ob durch eine kürzere Bestimmungszeit dieser Einfluß zurückgedrängt werden kann. Dies ist auch der Fall, wie die beiden folgenden Versuche zeigen, bei denen die Zeit der Be-

stimmung nur eine halbe Stunde, bzw. 20 Minuten betrug. Es ergaben sich dementsprechend höhere Werte für p_{CO_2} . (Vgl. die Kurve a_2 , Fig. 3 und die Tabelle 3a.)

Tabelle 3a

Li_2CO_3	680°	742°
$a = g \text{ CO}_2 \dots$	0,079	0,0750
$b = g \text{ H}_2\text{O} \dots$	0,249	0,1315
$p_{\text{CO}_2} \text{ mm} \dots$	88,01	141,80

Ein hemmender Einfluß des Reaktionsproduktes auf die Umsetzung des Lithiumcarbonats mit Wasserdampf liegt also zweifellos vor. Um die Größe dieses Einflusses kennenzulernen, wurde noch die Verminderung des Kohlensäuredruckes in Abhängigkeit von der Zeit bei einer konstanten Temperatur bestimmt. Bei den folgenden Versuchen wurde zuerst genau wie oben verfahren. Jedoch, nachdem der Wasserdampfstrom eingeschaltet worden war, und nun 1 Stunde lang das Gasgemisch die Adsorptionsapparatur passiert hatte, wurde auf die Einstellapparatur umgeschaltet und nach einer halbstündigen Zwischeneinstellung, die zum Nachspülen mit Stickstoff und zum Wägen der Adsorptionsrohre diente, die Bestimmung wiederholt, bis zu 4 Bestimmungen bei ein und derselben Temperatur. Es ergaben sich so die Werte der Tabelle 4, die in den Fig. 4 und 5 graphisch aufgetragen sind.

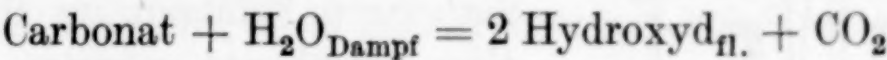
Tabelle 4

Li ₂ CO ₃ t°	I. Bestimmung			II. Bestimmung		
	a	b	pCO ₂ mm	a	b	pCO ₂ mm
630	0,0430	0,7170	18,32	0,03650	0,7200	15,82
665	0,1300	0,7810	47,74	0,04250	0,7700	16,82
685	0,1720	0,8200	60,15	0,04650	0,7860	17,75
830	0,2845	0,7325	104,30	0,07150	0,9150	23,57

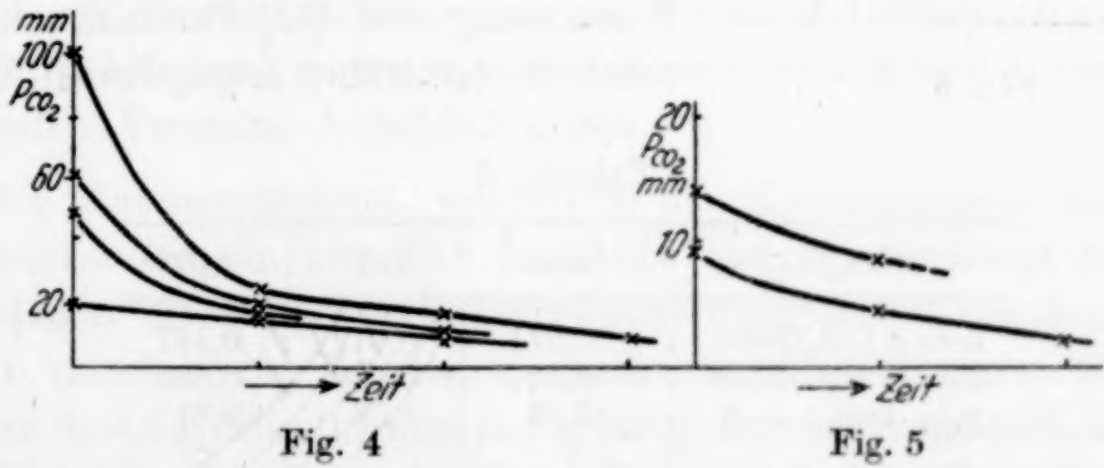
Li ₂ CO ₃ t°	III. Bestimmung			IV. Bestimmung		
	a	b	pCO ₂ mm	a	b	pCO ₂ mm
630	0,024	0,700	10,20	—	—	—
665	0,018	0,705	(7,87)	—	—	—
685	—	—	—	—	—	—
830	0,520	0,952	16,62	0,021	0,805	8,04

K ₂ CO ₃ t°	I. Bestimmung			II. Bestimmung			III. Bestimmung		
	a	b	pCO ₂ mm	a	b	pCO ₂ mm	a	b	pCO ₂ mm
760	0,0190	0,6550	8,92	0,0100	0,7170	4,32	0,007	0,828	1,96
840	0,0210	0,4900	13,05	0,0170	0,6370	8,31	—	—	—

Die CO₂-Partialdrucke und damit auch die K-Werte der Reaktion:



sind also vom Verhältnis Carbonat/Hydroxyd abhängig. Die aus den gefundenen Partialdrucken von CO₂ und H₂O sich errechnenden K-Werte sind um einige Zehnerpotenzen (3—4) größer, als auf Grund der Näherungsformel nach NERNST zu erwarten war. Auch ist ihre Temperaturabhängigkeit eine andere (vgl. Tabelle 1).



Eine Erklärung für diese starken Abweichungen ist schwer zu geben. Es ist möglich, daß diese Abweichungen durch starke Adsorption des Wasserdampfes an die Carbonate und damit verbundene Lösungserscheinungen von Wasser, Carbonat und Hydroxyd in-

einander hervorgerufen werden. Eine teilweise Dissoziation (wie auch ein Verdampfen) der Hydroxyde bei den in Frage kommenden Temperaturen tritt nicht ein, da selbst bei der Einwirkung auf Lithiumcarbonat die Wasserdampfpartialdrucke immer noch größer sind als die Dissoziationsdrucke des entstehenden Lithiumhydroxyds.¹⁾ Eine ähnliche Diskrepanz ergab sich bei den Messungen von JOHNSTON¹⁾ über die Dissoziation der Hydroxyde, die wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen ist.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Natriumcarbonat

Die ersten orientierenden Versuche wurden wieder in der Versuchsanordnung der Skizze 1 in der Silberkontaktpipette vorgenommen. Es

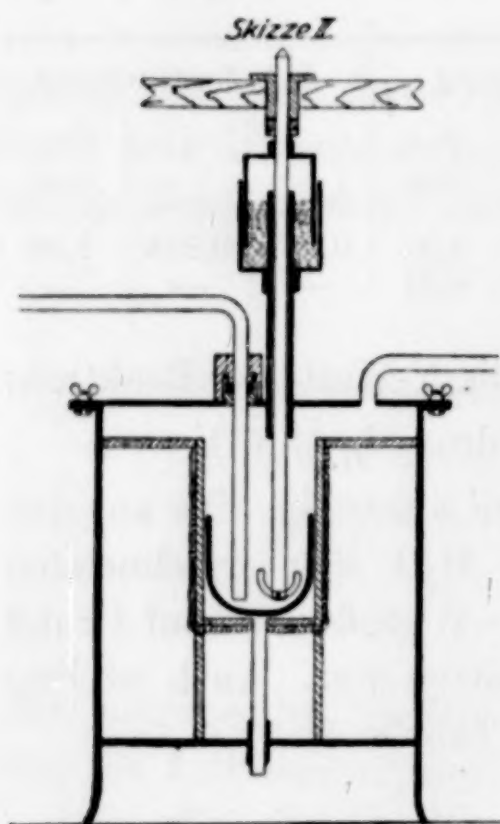


Fig. 6

wurde jedoch nach den Erfahrungen mit Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat die Zwischeneinstellung, während der der Ofen auf höhere Temperatur angeheizt wurde, nicht im Wasserdampfstrom, sondern im Stickstoffstrom vorgenommen. Die Zeit für jede einzelne Bestimmung betrug wieder 1 Stunde. Nachdem durch vorheriges Erhitzen im Stickstoffstrom alles Bicarbonat zersetzt worden war, ergab sich nach Einschalten des Wasserdampfstromes der Reaktionsbeginn bei etwa 400°. Über die mit steigender Temperatur erhaltenen Umsetzungen gibt die Tabelle 5 und die Fig. 2 Aufschluß. Die Berechnung der CO₂-Partialdrucke geschah in der früher angegebenen Weise.

Tabelle 5

Na ₂ CO ₃	638°	733°	810°
$a = g \text{ CO}_2/\text{Stde.}$	0,011	0,012	0,147
$b = g \text{ H}_2\text{O}/\text{Stde.}$	0,537	0,620	0,595
$p_{\text{CO}_2} \text{ mm.}$	5,96	5,58	69,81

Um noch Aufschluß über den Grad der Reaktionshemmung durch das sich bildende Natriumhydroxyd zu erhalten, wurde noch die Zeitabhängigkeit der Umsetzung bei konstanter Temperatur bestimmt.

¹⁾J. JOHNSTON, Z. phys. Chem. 63 (1908), 330.

Bei diesen Versuchen wurde in ebenderselben Weise verfahren wie bei den entsprechenden Versuchen mit Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat. Für jede Versuchstemperatur wurde die entsprechende Menge Natriumcarbonat (6 g) neu eingewogen und im Stickstoffstrom auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Die Dauer der Bestimmung betrug 1 Stunde, die Zwischeneinstellung $\frac{1}{2}$ Stunde. Die erhaltenen CO_2 -Partialdrucke im Endgas gibt die folgende Tabelle 6.

Tabelle 6

Na_2CO_3 t°	I. Bestimmung			II. Bestimmung			III. Bestimmung		
	a	b	p_{CO_2}	a	b	p_{CO_2}	a	b	p_{CO_2}
760	0,025	0,636	11,80	0,017	0,635	8,25	0,012	0,674	5,50
800	0,226	0,610	98,40	0,016	0,609	29,94	—	—	—
850	0,163	0,394	111,00	0,071	0,497	42,00	—	—	—

Die Drucke der ersten Bestimmung sind wie beim Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat in der Fig. 3 graphisch aufgetragen.

Es möge hier noch kurz darauf hingewiesen werden, daß auch hier die Enddrucke noch um 4—5 Zehnerpotenzen höher sind, als sich auf Grund der Näherungsformel ergibt.

Für die Abweichungen sind die schon beim Lithium- und Kaliumcarbonat angegebenen Gründe verantwortlich.

Wie aus Tabelle 6 zu entnehmen ist, sind bei 850° die Partialdrucke der entstehenden Kohlensäure bei der Einwirkung von Wasserdampf auf Natriumcarbonat von einer solchen Größenordnung, daß ein beträchtlicher Umsatz zu erwarten war, über dessen Ausmaße die folgenden Versuche Aufschluß geben.

6 g Natriumcarbonat wurden in die Kontaktpipette eingefüllt, im Stickstoffstrom auf 830° angeheizt und Wasserdampf mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten übergeleitet, die durch Einsetzen verschiedener Kapillaren erhalten wurden. (1 mm = 35 g/Std., $\frac{1}{2}$ mm = 4,5 g/Std., 0,1 mm = 1 g/Std.) Ferner wurde noch an Stelle der Waschflasche Z an der Einstellapparatur eine Niveauflasche F_1 eingesetzt, um einen ungefähren Überblick über die bei den Zwischeneinstellungen umgesetzten Natriumcarbonatmengen zu haben. Über die sich aneinander anschließenden Befunde gibt folgende Aufstellung eine Übersicht:

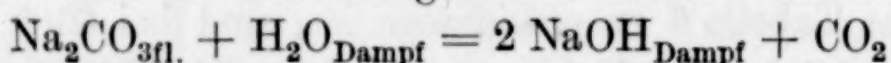
Tabelle 7

t°	Strömungs- geschw. in g/Stde.	Dauer der Messung	a g CO ₂	b g H ₂ O	p_{CO_2} mm	Aufgef. CO ₂ - Menge, cm ³ red.	Mittl. CO ₂ - Par- tial- druck in mm	Geb. NaOH- Menge in g	% Ge- samt- umsatz
830	35	2,5 Min.	0,04	1,734	7,18	—	—	0,34	—
830	35	2,5 Min.	0,015	1,440	3,24	—	—		
830	35	1 Stde.	—	—	—	66,0	1,5		
830	4,5	10 Min.	0,06	0,760	2,46	—	—	0,25	13,0
830	4,5	4,5 Stdn.	—	—	—	69,4	1,9		
830	1	1 Stde.	0,013	1,139	3,55	—	—	0,57	26,6
850	1	13 Stdn.	—	—	—	153,2	6,2		
895	1	0,5 Stdn.	0,042	0,886	14,8	—	—		

Diese Versuche zeigten, daß bei 850° erhebliche Mengen Natriumcarbonat umgesetzt werden können. Jedoch wird der Partialdruck der Kohlensäure sehr stark mit dem Umsatz herabgesetzt, so daß bei 850° eine 100%ige Umsetzung zu lange Zeit erfordern würde.

Auch Versuche, die bei noch höheren Temperaturen unternommen wurden, ergaben keine konstanten Werte für eine Zerlegung der Soda durch Wasserdampf, da bei Temperaturen über 1000° die Verdampfung von Natriumhydroxyd (gegenüber der von Natriumcarbonat, die nur gering ist) merkliche Werte annimmt, bei ~ 1030° 69 mm, bei 1160° 149 mm.¹⁾

Durch diese Verdampfung wird eine Rückbildung von Carbonat an den kälteren Stellen der Apparatur ermöglicht, und somit eine Messung der wahren Zersetzungsdrucke auch von der Reaktion



unmöglich gemacht. Im folgenden sind noch kurz diese Versuche bei Temperaturen zwischen 1000—1200° wiedergegeben.

Da die Silberkontaktpipette hier nicht mehr verwandt werden konnte, wurde sie durch einen Ofen folgender Konstruktion ersetzt (Fig. 6), während die Anordnung der übrigen Apparatur dieselbe blieb. In den elektrischen Tiegelofen konnte ein Nickeltiegel von 50 mm Durchmesser und 60 mm Höhe eingeführt werden. Der Boden und die Thermoelementeinführung des Ofens waren mit Wasserglaskitt gasdicht verschlossen. Der obere Verschluß bestand aus einem 3 mm starken Nickelblech, das durch Schrauben mit einer zwischengelegten Asbestscheibe dicht mit dem umgebördelten Rand verbunden war. Durch das Nickelblech führte in einer Stopfbuchse das Wasserdampfeinleitungsrohr und durch eine zweite Durchbohrung ein Rührer aus

¹⁾ V. WARTENBERG u. PH. ALBRECHT, Z. Elektrochem. 27 (1921), 163.

Nickel, der durch einen Quecksilberverschluß gasdicht gemacht war. Außerdem war in dem Nickelblech noch das Gasabführungsrohr fest eingelötet.

Bei der Durchführung der Versuche wurden 26,5 g Natriumcarbonat = $\frac{1}{4}$ Mol eingewogen, der Ofen gasdicht verschlossen und im sauerstofffreien Stickstoffstrom angeheizt, bis eine dünnflüssige Carbonatschmelze vorhanden war. Danach wurde durch Lockern der Stopfbuchse das Gaseinleitungsrohr in die Schmelze eingetaucht, der Wasserdampfstrom (1,2 g/Std.) eingeschaltet und die Temperatur auf 1020° und höher gesteigert. Die bei den verschiedenen Temperaturen entbundenen Kohlensäuremengen gibt folgende Tabelle 8.

a und *b* sind die nach den entsprechenden Zeiten (Spalte 1) während der Dauer einer Bestimmung, also einer Stunde erhaltenen Wasser- und Kohlensäuremengen. Außer der CO₂-Entwicklung war jedoch noch während des ganzen Versuches eine Wasserstoffentwicklung zu bemerken, die aber gegen Ende des Versuches mehr und mehr abnahm, und wohl auf eine teilweise Oxydation der Nickelteile des Ofens zurückzuführen ist.

Tabelle 8

Stunden nach Versuchsbeginn	<i>t</i> °	<i>a</i> g H ₂ O	<i>b</i> g CO ₂	Stunden nach Versuchsbeginn	<i>t</i> °	<i>a</i> g H ₂ O	<i>b</i> g CO ₂
1	1010	1,087	0,081	10	1075	0,808	0,194
2,5	1010	0,585	0,082	11,5	1120	1,109	0,216
5,5	1028	1,138	0,132	15	1135	0,675	0,112
7,5	1010	0,512	0,056	17	1165	0,703	0,200
9	1045	1,280	0,031				

Auffällig war das der hohen Temperatur entsprechend zu geringe Ansteigen der Kohlensäuremengen. Die Erklärung für dieses Verhalten ergab sich jedoch nach Abkühlen und Öffnen des Ofens. Der ganze obere Teil nebst dem Deckel war innen mit einer dichten weißen Schicht überzogen, die aus Carbonat und Hydroxyd bestand. Entsprechend dem hohen Dampfdruck des geschmolzenen Natriumhydroxyds bei diesen Temperaturen war die Verdampfung so groß, daß an den kälteren oberen Stellen des Ofens eine erhebliche Rückbildung nach $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ statthatte.

Dies erklärt also das gefundene geringe Ansteigen der erhaltenen Kohlensäuremengen bei dem Temperaturübergang von 1000 auf 1200°, das mit den zwischen 700—1000° beobachteten Drucken nicht im Einklang stand.

Auch eine Beimischung von Wasserstoff zum Wasserdampf, so daß sich über der Soda das Wasserdampfgleichgewicht einstellt, das bei diesen Temperaturen ganz auf die Seite der $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ -Bildung verschoben ist, kann keine 100%ige NaOH-Bildung liefern, da NaOH auch mit CO bei Temperaturen zwischen 400—1000° Carbonat bildet.

Zusammenfassung

Die Umsetzung der Alkalicarbonate mit Wasserdampf bei steigenden Temperaturen wurde untersucht und die sich über dem Reaktionsgemisch einstellenden Kohlensäurepartialdrucke bestimmt, für Lithiumcarbonat und Kaliumcarbonat im Temperaturintervall von 500—850°, für Natriumcarbonat im Temperaturbereich von 500 bis 850° und 1000—1165°. Die Partialdrucke zeigten sich im gesamten Temperaturgebiet von der Dauer des Versuches, d. h. also vom Mischungsverhältnis von Carbonat zu Hydroxyd und von physikalisch-chemischen Größen, wie Lösung, Diffusion usw. abhängig. Im Falle der Umsetzung des Natriumcarbonats bleibt bei höherer Temperatur die Umsetzung durch die Verdampfung des entstandenen Hydroxyds und der dadurch bedingten Rückbildung ebenfalls unvollständig.

Herrn Prof. Dr. B. NEUMANN danken wir für die Bereitstellung experimenteller Hilfsmittel des Institutes zur Durchführung dieser Arbeit.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

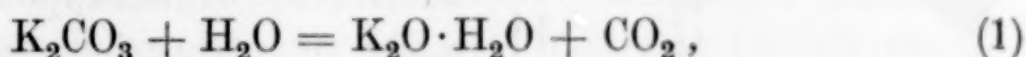
Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.

Die Einwirkung von Kohlenstoff auf Alkalicarbonat

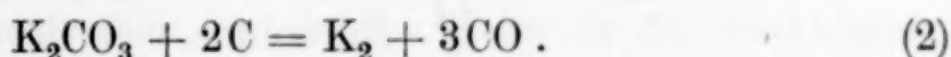
VON CARL KRÖGER UND ERNST FINGAS

Mit 6 Figuren im Text

Alkalicarbonat, besonders Kaliumcarbonat sind gute Katalysatoren für die Vergasung von Kohle durch Wasserdampf oder Kohlendioxyd.¹⁾ Ein 8%iger Kaliumcarbonatzusatz (bezogen auf Kaliumoxyd) bewirkt schon bei 600° eine ungefähr 20%ige Wasserdampfzersetzung, während an reinem Graphit diese Umsetzung erst bei etwa 825° erreicht wird. Für die primäre katalytische Mitwirkung des Kaliumcarbonats waren von uns zwei Möglichkeiten diskutiert worden. Einmal die Hydrolyse des Kaliumcarbonats nach



andererseits die Reduktion des Kaliumcarbonats nach



Diese beiden Reaktionen mußten zur Erklärung der Wirkung des Zusatzes herangezogen werden, da bisher über die Reaktion (1) keine experimentellen Angaben vorlagen, und über die Reaktion (2) nur die Angabe von F. SPECKETER²⁾ und von G. TAMMANN und A. SWORYKIN³⁾ nach denen, wie durch Aufnahme von Erhitzungskurven festgestellt worden war, die Einwirkung von Graphit auf Kaliumcarbonat erst bei 1040° merklich wird. Inzwischen haben wir⁴⁾ nun die Hydrolyse der Alkalicarbonat bei höheren Temperaturen verfolgt, wobei sich gezeigt hat, daß die Reaktion (1) wohl bei 500° beginnt, mit der Temperatur jedoch nur in geringfügigem Maße zunimmt, so daß bei 840° erst ein Kohlensäurereaktionsdruck von 13 mm erreicht wird. Die gute Wirkung des Kaliumcarbonatzusatzes muß also auf einer Einwirkung nach Gleichung (2) beruhen. Die folgenden Untersuchungen geben über den Grad der Einwirkung Aufschluß, und zwar

¹⁾ B. NEUMANN, C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 197 (1931), 321. Dort auch weitere Literaturangaben.

²⁾ F. SPECKETER, Diss. Leipzig 1912.

³⁾ G. TAMMANN u. A. SWORYKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 168 (1928), 218.

⁴⁾ C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem., vorstehende Arbeit.

wurde außer Kaliumcarbonat auch noch die Einwirkung des Graphits auf Lithiumcarbonat und Natriumcarbonat untersucht.

Bemerkt sei noch, daß vor der elektrochemischen Darstellung Natrium und Kalium in fabrikmäßigem Maßstabe durch Erhitzen eines Gemisches von wasserfreiem Karbonat mit Kohle dargestellt wurden.¹⁾

Versuchsanordnung und Ausführung

Die Einwirkung von Kohle auf die Carbonate wurde manometrisch durch Messung der für die jeweilige Temperatur sich einstellenden Gleichgewichtsdrucke verfolgt. Die Versuchsanordnung zeigt die Fig. 1.

Die Substanz, ein Gemisch von feinst gepulvertem Graphit und Carbonat wurde in das 10 cm lange Nickelröhrchen *N* eingefüllt, das sich in dem Porzellanrohr *P* befand. Stahlröhrchen erwiesen sich später als ebenso gut brauchbar. Dadurch konnte eine Einwirkung des Porzellans auf das Carbonat verhindert werden. Das Porzellanrohr (einseitig geschlossen) war durch eine Schliffkappe *S* mit dem Manometer *M* verbunden. Bei *G* konnte eine Gasbürette angeschlossen werden, die eine Entnahme von Gasproben zu Kontrollanalysen gestattete.

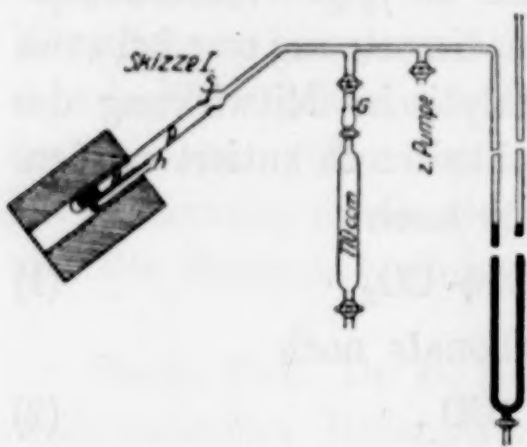


Fig. 1

Bei einem Teil der Versuche war die Schliffkappe noch mit einer Durchbohrung für das Thermoelement versehen. Bei anderen Versuchen befand sich das Thermoelement *h* zwischen Porzellanrohr und Ofenwand, nachdem man sich überzeugt hatte, daß die Temperaturangabe die gleiche war, gleichgültig, ob sich das Thermoelement innen oder außen befand. Schliff und Durchführung wurden von außen mit weißem Siegelack abgedichtet. Befand sich das Thermoelement innerhalb des Porzellanrohres, so war die Porzellanschutzhülle ebenfalls durch ein Nickelröhrchen geschützt. Die Temperatur des Ofens wurde durch selbstverfertigte Eisenwiderstandslampen²⁾ auf $\pm 2,5^\circ$ konstant gehalten.

Zum Evakuieren diente eine PFEIFFER'sche Vakuum-Ölpumpe.

Lithiumcarbonat und Kohlenstoff

Gepulvertes, kalziniertes Lithiumcarbonat (KAHLBAUM) und bei etwa 400° ausgeglühter Graphit (0,4% Asche) wurden im Verhältnis

¹⁾ BORCHERS, Elektrometallurgie 1903, 29, 69.

²⁾ C. KRÖGER, Chem. Fabrik 36 (1931), 365.

1 Mol Carbonat zu 2 Mol Graphit sorgfältigst vermischt und davon 1 g in das Nickelröhrchen eingewogen. Darauf wurde die Vakuumapparatur auf 500° erhitzt und bei dieser Temperatur die geringen Mengen Wasserdampf sowie adsorbierte Gase abgepumpt. Dann wurde die Temperatur schrittweise erhöht und die sich einstellenden Drucke abgelesen. Die Drucke wurden eine halbe Stunde auf Konstanz geprüft, diese Zeit genügte, da zeitweise bei weiteren 18 bis 20 Stunden keine Änderung des Druckes beobachtet werden konnte. Die gemessenen Drucke sind durch Kreuze in der Fig. 2 eingetragen.

Der Versuch zeigt, daß die sich einstellenden Drucke um so niedriger sind, je weiter die Umsetzung fortgeschritten ist; denn nachdem zuerst bei 920° 847 mm erhalten worden waren, ergaben sich nach zweimaligem Abpumpen bei 927° nur noch 303,6 mm. Die Drucke sind also von der Zusammensetzung der Bodenkörperphase abhängig.

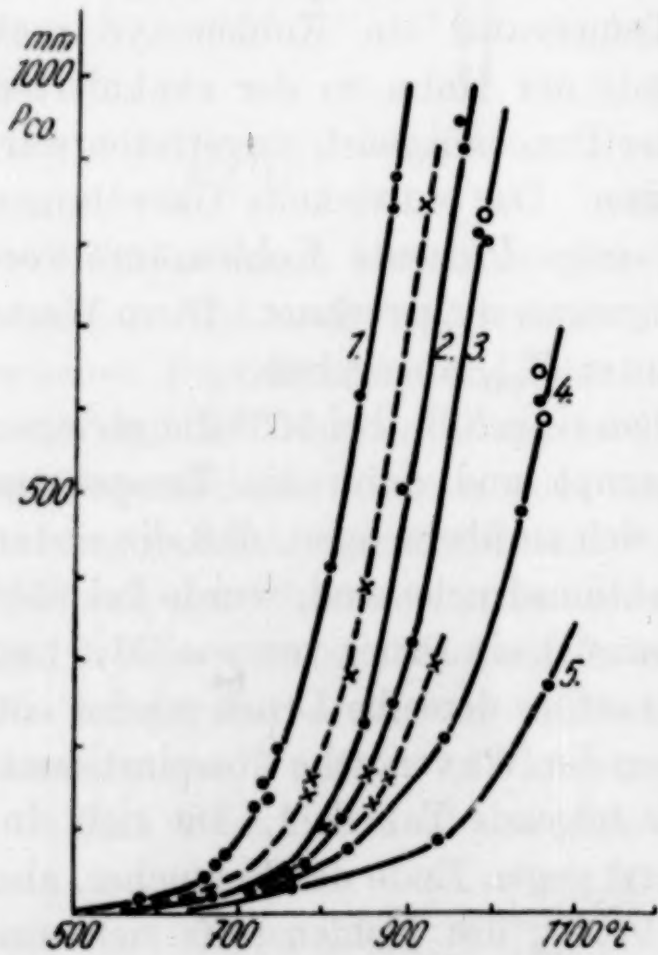
Um nun diese Abhängigkeit von dem Umsetzungsgrad genauer zu verfolgen, wurde, anstatt das entwickelte Kohlenoxyd durch Abpumpen zu entfernen, es in eine 110 cm³ fassende Gasbürette abgezogen. Hatte sich bei einer Temperatur ein Kohlenoxyddruck größer als 760 mm eingestellt, wurde der Hahn zu der evakuierten Bürette G geöffnet, und nachdem der Druckausgleich eingetreten war, nach einiger Zeit wieder geschlossen. Das entwickelte Gasvolumen wurde dann analysiert, da immer einige Prozente Kohlensäure vorhanden waren und auf Normalbedingungen umgerechnet. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle 1 unter V_{CO} angegeben.

1 g des Gemisches wurde wie oben eingefüllt, bei 500° die geringen Spuren Wasserdampf usw. abgepumpt und dann die Temperatur wieder schrittweise gesteigert. Um sich zu überzeugen, daß die ersten sich einstellenden Drucke auch Reaktionsdrucke sind, wurde bei 658° eine halbe Stunde evakuiert, nachdem sich ein Druck von $p = 51,5$ mm eingestellt hatte. Es stellte sich daraufhin derselbe Druck wieder ein, der auch mit den ersten Druckwerten der Vorversuche übereinstimmt. Den Gang dieses Versuches gibt die folgende Tabelle 1. Die sich einstellenden Drucke sind reversibel; erst gegen Ende des Versuches, also nachdem 47,7% des Carbonats = 95,4% des Kohlenstoffs sich umgesetzt hatten, fand eine vollständige Rückwärtseinstellung nicht mehr statt.

Der Umsetzungsgrad ist unter der Annahme berechnet, daß aus 1 Mol Lithiumcarbonat 3 Mole Kohlenoxyd, also aus 1 g Gemisch

Tabelle 1

t°	p_{CO} mm	Bemerkung	t°	p_{CO} mm	Bemerkung
586	15,0	30 Min. abgepumpt	821	109,3	Kurz evakuiert
668	51,5		775	56,3	
659	41,8		712	27,8	
680	68,8		712	27,8	
728	150,2		990	(835,3)	
754	197,2	Temp. erniedrigt		797,7	Gasentnahme $V_{CO} = 95,0 \text{ cm}^3$ (4,5% CO_2) = 13,8% Umsatz = 36,3% Gesamtumsatz. Temp. erniedr.
805	412,7				
841	615,7				
729	135,0				
882	(882,2)				
	838,0	Gasentnahme $V_{CO} = 63 \text{ cm}^3$ mit 5% CO_2 , entspr. einem Umsatz von 9,2% Temp. erniedrigt	735	24,9	Gasentnahme $V_{CO} = 78,6 \text{ cm}^3$ (6,2% CO_2) = 11,4% Umsatz = 47,7% Gesamtumsatz
			827	75,2	
			946	204,9	
			1035	477,1	
			1060	(647,3)	
892	503,8	Gasentnahme $V_{CO} = 91,5 \text{ cm}^3$ mit 4,3% $CO_2 = 13,3\%$ Umsatz = 22,5% Gesamtumsatz		607,1	Nicht mehr reversibel, deswegen kurz abgepumpt
847	222,0		1060	590,6	
755	44,2		761	150,9	
960	(950,2)				
	909,4				
980	812,3	Temp. erniedrigt	761	27,9	
883	250,2		942	82,0	
903	320,0		1066	271,3	



Kurve 1. Anfängl. Reaktionsdrucke
" 2. Nach 9,2% Umsatz
" 3. " 22,5% " "
" 4. " 36,3% " "
" 5. " 48,0% " "
Fig. 2. $[Li_2CO_3 + C]$

690 cm³ (red.) Kohlenoxyd entstehen. In der Fig. 2 sind die obigen Zersetzungsdrucke in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Es ergeben sich also bei der Einwirkung der Kohle auf Lithiumcarbonat feste Lösungen von Lithium mit Kohle (Li_xC₂). Eine Lösung von Lithiumcarbid (Li₂C₂) in geschmolzenem Lithiumcarbonat (Schmelzpunkt 734,5°) ist kaum anzunehmen.

Natriumcarbonat und Kohlenstoff

Kalziniertes Natriumcarbonat (KAHLBAUM) wurde im Verhältnis 1 Mol Carbonat zu 2 Mol Kohlenstoff mit feinst gepulvertem Graphit im Achatmörser verrieben, und in einer Pulverflasche durch

längeres Schütteln innigst vermischt. 1 g dieser Mischung wurde in das Metallröhrchen eingewogen, in die Vakuumapparatur eingeführt und diese verschlossen, evakuiert und der Ofen auf 500° angeheizt. Nachdem bei dieser Temperatur die Verunreinigungen (die geringen Mengen Feuchtigkeit und adsorbierter Gase) abgepumpt worden waren, wurde die Temperatur schrittweise erhöht und die zugehörigen Drucke abgelesen. Zur Einstellung der Druckkonstanz wurde $\frac{1}{4}$ —1 Stunde gewartet.

Im Verlauf der Versuche 1 und 2 zeigte sich jedoch, daß die erhaltenen Kohlenoxyddrucke oberhalb 900° hinter den zu erwartenden zurückblieben. Nun siedet Natrium bei 877,5°¹⁾, das Zurückbleiben der Kohlenoxyddrucke wird also dadurch bewirkt, daß durch die entstandene stärkere Verdampfung des Natriums und Kondensation an den oberen kälteren Stellen des Nickelröhrchens eine Rückwärtsumsetzung zu $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}$ einsetzt, deren Geschwindigkeit größer ist, als die des Zerfalls im unteren Teile des Röhrchens, dessen Temperatur gemessen wird. Eine Messung der Kohlenoxyddrucke bei diesen höheren Temperaturen (Versuch 3) konnte nur dadurch erreicht werden, daß über das Reaktionsgemisch das Nickelröhrchen bis zu seinem Rande mit bei 1000° ausgeglühtem Graphitpulver vollständig gefüllt wurde. Hierdurch wurde die Verdampfung des Natriums so stark behindert, daß bei nicht allzu langen Versuchszeiten eine Rückwärtsreaktion nicht mehr bemerkt wurde.

Die gemessenen Reaktionsdrucke gibt die Tabelle 2 und die Fig. 3 wieder.

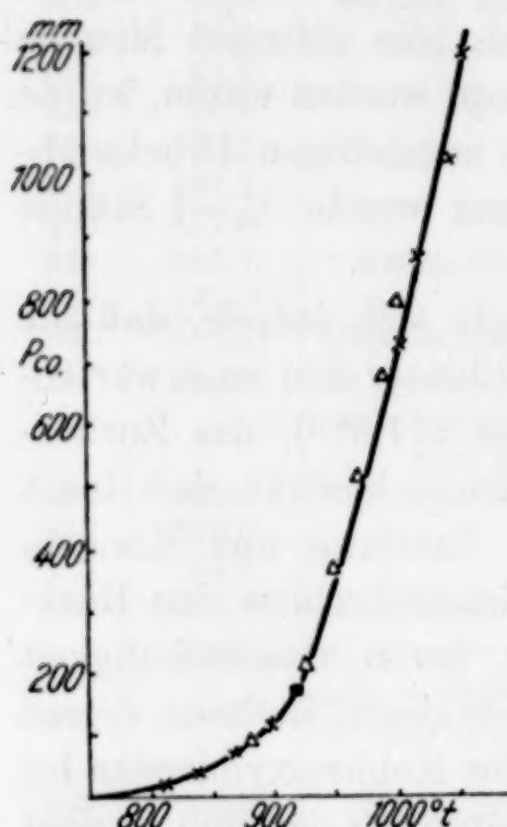
Tabelle 2

Nr.	t°	p_{CO} mm	Bemerkung	Nr.	t°	p_{CO} mm	Bemerkung	
1	500	0	5 Min. abgepumpt	3	700	0	Gasentnahme V_{CO} = 86,5 cm ³ mit 4,8% CO ₂ = 32,2% Umsatz	
	700	0			1018	870,0		
	810	20,2			1058	1197,0		
	810	20,2						
	877	87,2						
2	700	0	5 Min. abgepumpt					
	838	43,3		1047	1020,8			
	838	44,3		1008	734,0			
	861	75,7						
	897	112,7						

In Versuch 3 wurde, nachdem sich bei 1058° ein Druck von 1197,0 mm eingestellt hatte, mit einer Gasbürette 100,2 cm³ (red. = 86,5 cm³) abgezogen. Dieser Gasentnahme entspricht eine 32,2%ige

¹⁾ O. RUFF u. O. JOHANNSEN, Ber. 38 (1905), 3601.

Zersetzung des Natriumcarbonats, da bei diesem Versuch nur $\frac{1}{2}$ g Gemisch eingefüllt wurde. Die nach dieser Entnahme gemessenen



× eigene statische Messungen
 ■ dynamische Messung
 Δ Werte von Fox u. White

Fig. 3

Drucke entsprechen den vorhergegangenen, es liegt also ein unvariantes Gleichgewicht vor. Zu demselben Ergebnis gelangten auch White und Fox¹⁾, die die Gleichgewichtsdrucke dieser Reaktion in einer besonderen Nickelapparatur bestimmten. Ihre Werte sind durch Dreiecke in der Fig. 3 eingetragen und schließen sich den unsrigen gut an. Die Überschüttung des Reaktionsgemisches mit Graphitpulver ist also ein gutes Mittel, die Messung der Gleichgewichtsdrucke solcher Reaktionen in einer einfachen Vakuumapparatur zu ermöglichen.

Dynamische Messung

Zum Vergleich und zur Bestätigung der nach der obigen Methode erhaltenen Druckwerte wurde noch ein Zersetzungs-

versuch in strömendem Stickstoff bei 920° gemacht. 2 g des Substanzgemisches wurden in ein 4 cm langes Stahlschiffchen eingewogen und dieses in ein 60 cm langes Porzellanrohr geschoben, das sich in einem Silitstabofen befand. Der Stickstoff aus einer Bombe wurde mit Schwefelsäure getrocknet, passierte einen Strömungsmesser und wurde über glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 150—300 cm³/Std. Diese geringe Geschwindigkeit war notwendig, damit sich das Gleichgewicht im Gasraum einstellen konnte und damit nicht die Gasanalyse durch zu hohe Stickstoffwerte ungenau wurde.

Der durch die Zersetzung entstandene Natriumdampf schlug sich im langen, luftgekühlten Ende des Porzellanrohres nieder, während das Gasgemisch mit Hilfe einer Niveauflasche aufgefangen wurde oder über einen Umweg ins Freie entweichen konnte.

Beim Versuch wurde das Schiffchen mit Substanzgemisch im Stickstoffstrom allmählich auf 920° angeheizt, bei dieser Temperatur

¹⁾ A. H. White u. D. A. Fox, Ind. Eng. Chem. **23** (1931), 259.

das Gasgemisch 1 Stunde lang in der Niveauflasche aufgefangen und danach analysiert. Dann wurde das Gasgemisch 2 Stunden lang ins Freie geleitet, um es nach dieser Zeit nochmals für 1 Stunde (bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit) aufzufangen und zu analysieren. Die erhaltenen Gasmengen und deren Zusammensetzung gibt die folgende Aufstellung.

Tabelle 3

Nr.	$t = 920^{\circ}$	Auf- gef. Gas- menge	Gasanalyse in %			Geströmte Mengen cm ³ red.				Partialdruck in mm			
			CO ₂	CO	N ₂	CO ₂	CO	Na	N ₂	CO ₂	CO	Na	N ₂
1	1. Stde.	267	0,99	27,4	71,6	2,6	73,4	48,6	191,0	6,0	171	113	445
2	4. Stde.	164	1,02	27,2	71,8	1,4	44,6	29,8	117,8	5,8	170	113	445

Die Natriummenge wurde aus der erhaltenen Kohlenoxydmenge entsprechend der Umsatzgleichung erhalten. Der Anteil des Natriumdampfes am Gasgemisch mußte $\frac{2}{3}$ des Kohlenoxydes ausmachen. Aus dem Verhältnis der Mengen der einzelnen Gase zu dem Gesamtgas berechnet sich dann der Partialdruck nach: p : Barometerstand + Strömungswiderstand (735 mm) = Menge des Einzelgases: Gesamtgasmenge. Also für 1.) $p = \frac{735 \cdot 73,4}{315,6} = 171$ mm.

Der erhaltene Kohlenoxyddruck der Reaktion von 171 mm schließt sich gut den nach der statistischen Methode erhaltenen Werten an, wie aus der Lage des ausgefüllten Quadrates in Fig. 3 zu ersehen ist.

Kaliumcarbonat und Kohlenstoff

Zur Messung der bei dieser Reaktion sich einstellenden Drucke wurde ganz entsprechend wie beim Natriumcarbonat vorgegangen. Kaliumcarbonat (KAHLBAUM) wurde im Molverhältnis 1 Mol Carbonat zu 2 Mol Kohlenstoff innigst vermischt und 1 g bzw. 0,8 g der Mischung im Nickelröhrchen eingewogen, mit Graphit überschichtet, in die Meßapparatur eingeführt und die ersten auftretenden Drucke (von den Verunreinigungen) bei 500° abgepumpt.

Die beim Anheizen auf höhere Temperatur erhaltenen Kohlenoxyddrucke gibt die folgende Tabelle 4 und die Fig. 4.

Da das Kalium schon bei 757° siedet, so findet schon von etwa 700° an eine starke Verdampfung und Kondensation an den oberen kälteren Stellen statt, die durch das Überschichten mit Graphit nur schwer zu unterbinden ist. Die Messung einer Versuchsreihe muß daher in möglichst kurzer Zeit erfolgen, und die hohen Kohlen-

oxyddrucke können nur dann erhalten werden, wenn nach dem Abpumpen bei 500° gleich auf diese Temperaturen (900—1000°) angeheizt wird. Die Druckkonstanz wurde $\frac{1}{4}$ —1 Stunde beobachtet.

Tabelle 4

1 g Substanzgemisch

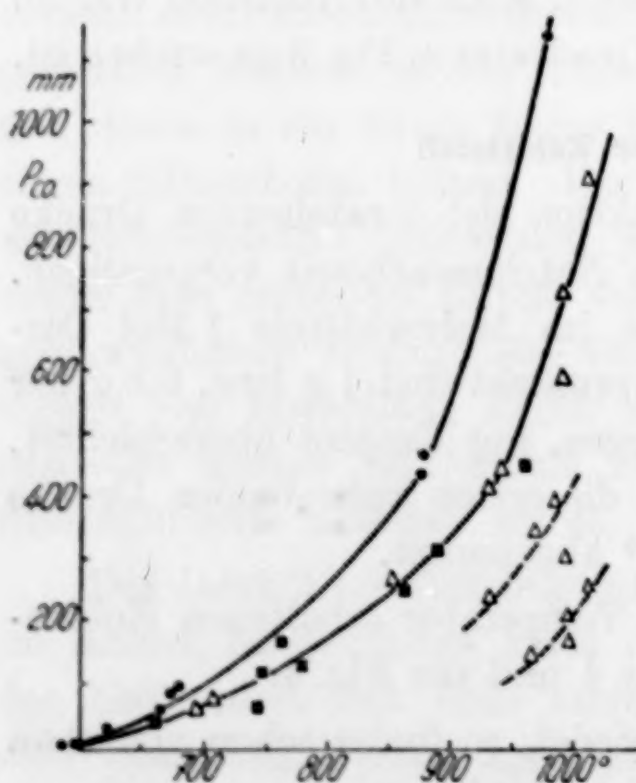
t° . . .	562	620	673	678	563	594	605	666	747
p_{CO} mm	0	31,4 ¹⁾	93,6	95,8	0	7,8	15,8	58,8 ¹⁾	113,8
t° . . .	500	619	621	873	560	620	877	975	
p_{CO} mm	0	21,9 ¹⁾	25,3	436	0	28,8	464,8	1140,8 ²⁾	

0,8 g Substanzgemisch

t°	690	992	1091
p_{CO} mm .	66,5	736,1	909,1

0,8 Substanzgemisch

Zeit nach Ver- suchs- beginn	t°	p_{CO} mm	Gas- ent- nahme in cm^3	Ges.- Umsatz in %	Zeit nach Ver- suchs- beginn	t°	p_{CO} mm	Gas- ent- nahme in cm^3	Ges.- Umsatz in %
24	710	191,2	ab- gezog.	—	76	930	242,9	—	—
29	707	77,2	—	—	79	965	354,3	—	—
33	851	274,2	—	—	81	983	400,6	16,1	10,0
53	930	418,8	—	—	84	992	303,8	9,4	12,8
55	940	449,8	—	—	86	994	207,8	6,7	14,8
57	991	597,8	15,5	5,2	100	965	171,7	4,5	16,1
—	—	—	—	—	102	1008	232,5	—	—
—	—	—	—	—	105	992	169,9	—	—



- 1 g Gemisch $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}$
- △ 0,8 g Gemisch $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}$
- Dissoziationsdrucke von $(\text{KCO})_6$

Fig. 4. $[\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}]$

Die bei höheren Temperaturen beobachteten Drucke sind nicht vollständig reversibel und abhängig von der Menge des angewandten Reaktionsgemisches und vom Umsatzungsgrad. Auch beim höchstgemessenen Druck konnte nur eine 5,5%ige CO_2 -Bildung festgestellt werden. Die Reaktion erfolgt also nach der Gleichung $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{K} + 3\text{CO}$.

Das Kaliumcarbonat zeigt also gegenüber dem Lithium- und Natriumcarbonat ein ganz abweichendes Verhalten, das nur durch

¹⁾ 10 Minuten abgepumpt.²⁾ 5,5 % CO_2 .

Überlagerung eines sekundären Gleichgewichtes verständlich ist, da nach etwa 14,8%igem Umsatz die Drucke vollkommen reversibel werden. Auch scheint das Röhrchenmaterial auf diese Gleichgewichtseinstellung von Einfluß zu sein, Nickel und Eisen geben die beobachteten Drucke, Kupfer etwas niedrigere.

Dieses sekundäre Gleichgewicht beruht auf der Bildung von Kohlenoxydkalium $(\text{KCO})_6$ aus dem im Graphit angereicherten Kalium und dem entwickelten Kohlenoxyd. Über die Beständigkeit dieser Verbindung geben die folgenden Versuche Aufschluß.

Die Dissoziation des Kohlenoxydkaliums

Das Kohlenoxydkalium wurde durch Überleiten von getrocknetem Kohlenoxyd über geschmolzenes Kalium (0,726 g) bei 150° hergestellt.¹⁾ Das Kalium befand sich in einem Eisenschiffchen, die Luft war vorher aus der Apparatur durch sauerstofffreien, trockenen Stickstoff verdrängt worden. Die Gewichtszunahme des Schiffchens entsprach der theoretisch zu bindenden CO-Menge. Die Substanz sah grauschwarz aus mit ins rötliche schimmernden Stellen. Sie ließ sich ohne weiteres aus dem Eisenschiffchen herausstoßen, mörsern und in ein Kupferrohr zur Druckmessung einfüllen, während eine zweite Probe bei dieser Behandlung explodierte.

Zuvor war noch zur Feststellung des Zersetzungsbeginns das Schiffchen in das Reaktionsrohr zurückgeführt und im Stickstoffstrom die Temperatur gesteigert, bis eine vorgeschaltete Waschflasche mit Palladiumchlorürlösung eine Fällung erkennen ließ. Dies erfolgte zwischen 750° und 850°.

Zur quantitativen Messung der Kohlenoxyddrucke wurde nun das in das Kupferröhrchen umgefüllte Kohlenoxydkalium mit Graphitpulver überschichtet und die in der Vakuumapparatur bei 600–650° sich einstellenden ersten Drucke abgepumpt. Darauf wurde die Temperatur erhöht. Die erhaltenen Werte gibt Tabelle 5, sie sind durch ausgefüllte Quadrate in der Fig. 4 wiedergegeben.

Tabelle 5

t°	662	760	741	778	856	883	960	848
p_{CO} mm . . .	53,0	168,1 ²⁾	68,8	145,0	257,0	313,0	440,4	370,4

Die Drucke sind nicht vollkommen reversibel, sie entsprechen den bei der Carbonatzersetzung durch Kohlenstoff erhaltenen Drucken.

¹⁾ JUSTUS LIEBIG, Ann. Phys. **11** (1834), 184; F. HELLER, Ann. Phys. **24** (1837), 1; BROCHIE, Ann. Phys. **113** (1863), 388; B. NITZKI u. BENKISER, Ber. **18** (1885), 1835.

²⁾ Gas abgezogen.

Zersetzungsdruck und Wärmetönung

Lithiumcarbonat und Kohlenstoff

Die in diesem System beobachteten Drucke sind vom Zersetzungsgrad abhängig. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{C}_{x+2} = \text{Li}_2\text{C}_x + 3\text{CO}$. Eine Zersetzung des Li_2C_x in Lithiumdampf und Kohlenstoff tritt nicht ein, ein Herausdestillieren des Lithiums aus dem Substanzgemisch konnte selbst bei 1000° nicht beobachtet werden.

Die Wärmetönung der Reaktion ergibt sich zu 179500 cal unter Benutzung folgender Werte für die Bildungswärmen der in Frage kommenden Verbindungen: $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 291,8 \text{ Cal}^1$, Schmelzwärme = 10 Cal, $\text{Li}_2\text{C}_2 = 15,3 \text{ Cal}$, $3\text{CO} = 3 \cdot 29,0 \text{ Cal}$. Der Kohlenoxyddruck berechnet sich dann zu:

$$\log K = \log p_{\text{CO}}^3 = -\frac{179500}{4,571 T} + 3 \cdot 1,75 \log T + 10,5.$$

Da aber eine Lösung von Lithium in Kohlenstoff stattfindet, das System also divariant ist, so sind die so errechneten CO-Drucke zu niedrig. Erst wenn der Lithiumgehalt der restierenden Kohle etwa den des Lithiumkarbides erreicht, nähern sich die aus dieser Gleichung berechneten Kohlenoxyddrucke den wirklich beobachteten, wie die folgende Gegenüberstellung zeigt.

$T = 1215^\circ$	$\log K_{\text{gef.}} = -2,903$	$\log K_{\text{ber.}} = -5,55$
1339°	$-1,342$	$-2,40$

Trägt man die Logarithmen der gefundenen K -Werte in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so liegen die Punkte der Kurve 1 Fig. 2 sehr

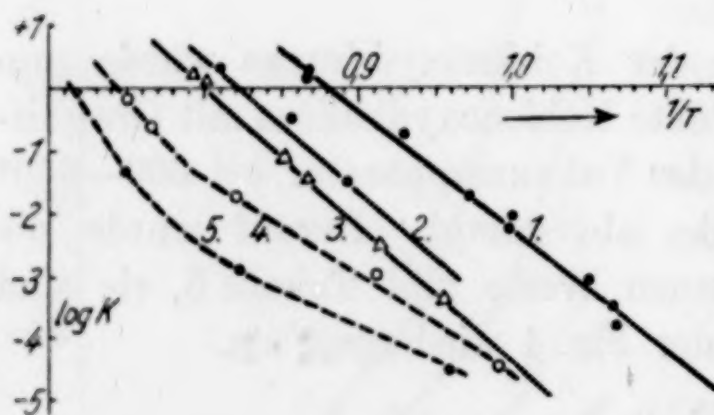


Fig. 5

gut auf einer Geraden. Ebenfalls trifft dies für die Kurve 2 und 3 zu, dagegen erhält man für die Kurve 4 und 5 keine Geraden mehr (vgl. Fig. 5).

Errechnet man aus den CO-Drucken der Kurven 1—5 Fig. 2 auf Grund der Näherungsformel nach NERNST die zugehörigen Wärmetönungen, so

findet man, daß diese mit fortschreitendem Umsatz zunehmen. Man erhält folgende Werte für Q :

Kurve 1: $Q = 127,5 - 139,5 \text{ Cal}$

„ 2: $Q = 141,5 - 149,5 \text{ „}$

¹⁾ DE FORCRAND, Compt. rend. 146 (1908), 512.

Kurve 3: $Q = 143,0 - 154,5$ Cal

„ 4: $Q = 148,5 - 166,5$ „

„ 5: $Q = 160,5 - 174,0$ „

Daraus ergeben sich folgende angenäherten Bildungswärmen für die Lösungen von Lithium in Kohlenstoff, wenn man für die Bildungswärme des geschmolzenen Li_2CO_3 den Wert 281,8 Cal einsetzt.

LiC_∞	62,8	Cal	$\text{Li}_{1,5}\text{C}_2$	46,3 — 28,3	Cal
$\text{Li}_{0,4}\text{C}_2$	53,3 — 45,3	„	$\text{Li}_{1,9}\text{C}_2$	34,3 — 20,8	„
$\text{Li}_{1,1}\text{C}_2$	51,8 — 40,3	„			„

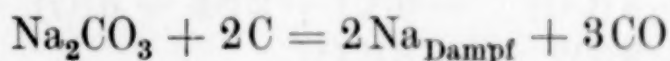
Die Bildungswärme des Li_2C_2 beträgt nach GUNTZ¹⁾ 15,3 Cal.

Natriumcarbonat und Kohlenstoff

Da Natriumcarbonat bei 854° schmilzt, so vollzieht sich die Einwirkung des Graphits unterhalb dieser Temperatur auf festes, oberhalb auf flüssiges Carbonat. Die Schmelzwärme beträgt 9,1 Cal/Mol. Als Reaktionsprodukte entstehen, da Natrium bei 877° siedet, Natriumdampf und Kohlenoxyd. Natriumcarbid (Na_2C_2) bildet sich nicht, da es bei diesen Temperaturen nicht mehr beständig ist. Nach E. W. GUERNSEY und M. S. SHERMAN²⁾ besitzt das Carbid folgende Zersetzungsdrucke:

t°	600	650	700	797
p mm	32	79	91	760

Die Einwirkung erfolgt also nach



und die Auftragung der Werte von $\log K$ gegen $1/T$ müßte in erster Annäherung eine Gerade ergeben. Da durch die Messung der Kohlenoxyddrucke die Reaktion bestimmt

worden ist, so ergeben sich oberhalb 877° die Natriumdrucke aus der Gleichung $p_{\text{Na}} = \frac{2}{3} p_{\text{CO}}$; $\log K$ ist also gleich $\log p_{\text{Na}}^2 \cdot p_{\text{CO}}^3 = \log p_{\text{CO}}^5$. Trägt man diese Werte in Abhängigkeit von $1/T$ auf, so erhält man die Punkte der Fig. 6, sie entsprechen in erster Annäherung der Geraden $\log K = \log p_{\text{Na}}^2 \cdot p_{\text{CO}}^3 =$

$51,0 \cdot 1/T + C$. Aus dem Temperaturkoeffizienten berechnet sich also die Wärmetönung obiger Reaktion zu $51,0 \cdot 4,571 = 233000$ cal. Setzt

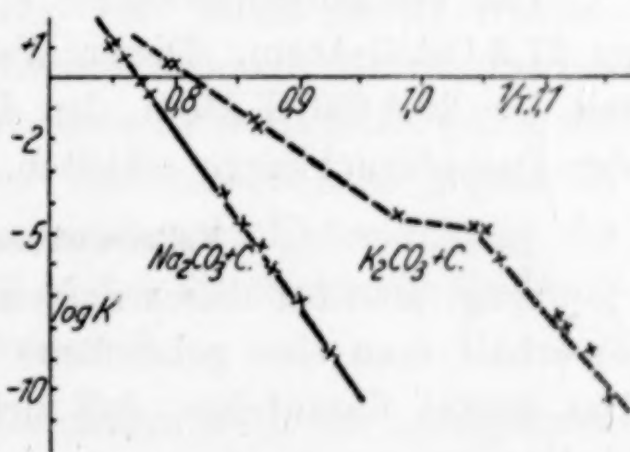


Fig. 6

¹⁾ M. GUNTZ, Compt. rend. 126 (1898), 1866 (korr. Wert).

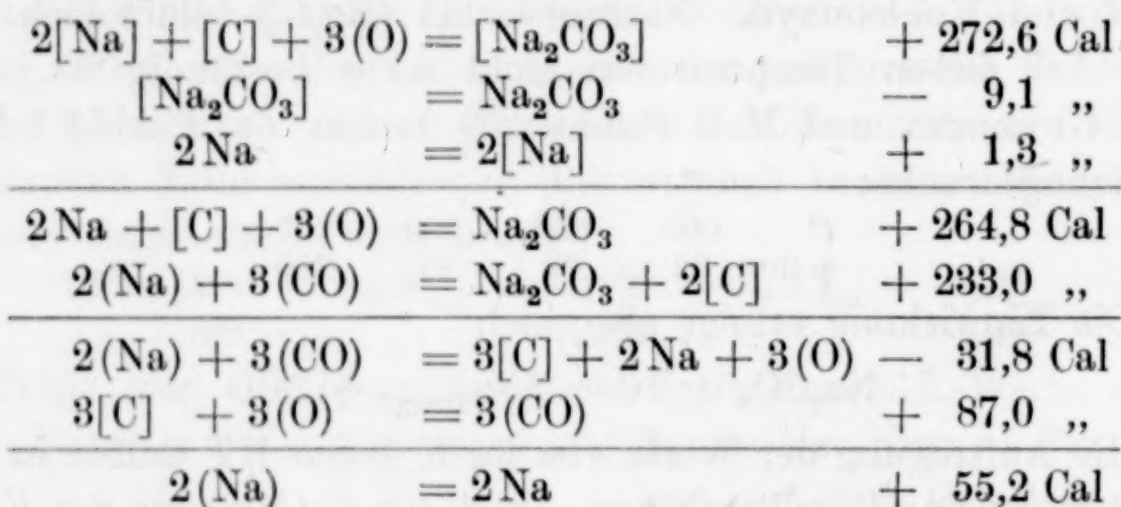
²⁾ E. W. GUERNSEY u. M. S. SHERMAN, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 143.

man diesen Wert in die NERNST'sche Näherungsformel ein, so erhält man für $\log K = -\frac{233\,000}{4,571 \cdot T} + 5 \cdot 1,75 \log T + 12,02$, unter Verwendung von $i_{\text{CO}} = 3,5$; $i_{\text{Na}} = 0,76$. Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der so errechneten mit den gefundenen $\log K$ -Werten.

t°	810	838	861	877	897	920	1008	1018	1058
p_{CO} mm	20,2	44,3	75,7	81,0	112,7	170,0	734,0	870,0	1139,5
$\log K_{\text{gef.}}$	-8,234	-6,549	-5,362	-5,053	-4,496	-3,603	-0,428	-0,057	+0,614
$\log K_{\text{ber.}}$	-8,927	-7,209	-6,199	-5,520	-4,704	-3,795	-0,559	-0,173	+1,055

Die Übereinstimmung ist in den Grenzen der NERNST'schen Näherungsformel befriedigend. Im Temperaturintervall von 890 bis 1020° ist sie sogar als gut anzusprechen.

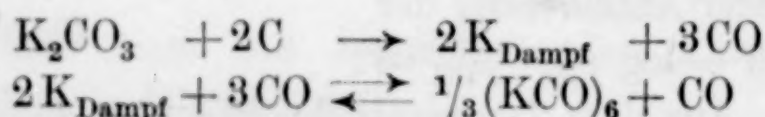
Aus der Wärmetönung der obigen Reaktion von 233000 cal läßt sich nun die Verdampfungswärme des Natriums berechnen und zwar aus folgenden thermochemischen Gleichungen:



Die Verdampfungswärme λ des Natriums errechnet sich somit zu 27,6 Cal/G-Atom. Dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit $\lambda = 26,5$ Cal/G-Atom, den R. LADENBURG und E. THIELE¹⁾ aus der Dampfdruckkurve erhielten.

Kaliumcarbonat und Kohlenstoff

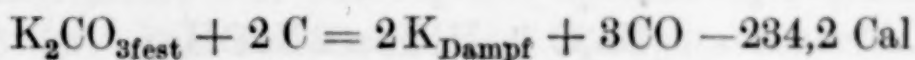
Trägt man für dieses System $\log K = \log p_{\text{CO}}^3 \cdot p_{\text{K}}^2$ gegen $1/T$ auf, so erhält man eine gebrochene Gerade, wie aus Fig. 6 hervorgeht. Das deutet darauf hin, daß sich hier folgende beiden Reaktionen überlagern:



Durch das überschüssige Kohlenoxyd sowie durch den übergeschichteten Graphit wird die Bildung des Kohlenoxydkaliums be-

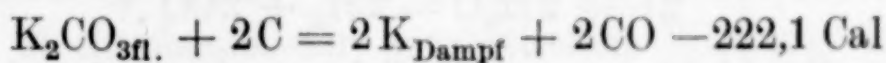
¹⁾ R. LADENBURG u. E. THIELE, Z. phys. Chem. (B) 7 (1930), 162.

günstigt.¹⁾ Dies erklärt auch, daß die Reaktionsdrucke weitaus größer sind, als sich auf Grund der Näherungsformel nach NERNST für die Reaktion:



berechnen läßt, wenn man zur Berechnung der Wärmetönung die Schmelzwärme + Verdampfungswärme des Kaliums zu 21,2 Cal/G-Atom und die Bildungswärme des Kaliumcarbonats zu 278,8 Cal einsetzt.

Eine Bildung von Kaliumdampf tritt also erst ein, wenn $p_{\text{K}}^{(\text{KCO})_0}$ größer als $p_{\text{K}}^{\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}}$ ist. Dies scheint bei höheren Temperaturen der Fall zu sein, denn z. B. für den höchst gemessenen Kohlenoxyddruck bei 975° von 1065 mm ergibt sich eine Übereinstimmung mit den aus der Gleichung:



nach NERNST errechneten K -Werten, wie die folgende Aufstellung zeigt:

t°	p_{CO}	p_{K}	$\log K_{\text{gef.}}$	$\log K_{\text{ber.}}$
971	1065,3	712	+ 0,383	+ 0,420
975	1078,0	721	+ 0,410	+ 0,480

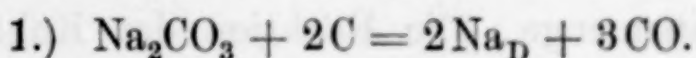
Zu beachten ist noch, daß nicht wie beim Natriumcarbonat diese hohen Drucke nach dem Abpumpen reproduzierbar sind.

Zersetzungsdruck und katalytische Wirksamkeit

Wie wir schon eingangs erwähnt haben, sind die Alkalicarbonate gute Katalysatoren bei der Vergasung von Kohle durch Wasserdampf, und zwar in der Reihenfolge Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat. Die Wirksamkeit des Lithiumcarbonats ist noch nicht genügend festgelegt. Die bessere Wirkung des Kaliumcarbonats gegenüber Natriumcarbonat geht also, wie die vorstehende Untersuchung der Zersetzungsdrucke zeigt, diesen parallel, wie es die chemische Deutung katalytischer Oxydationsreaktionen fordert.²⁾

Es läßt sich also nun folgender Mechanismus für die katalytische Wirkung der beiden Carbonate aufstellen:

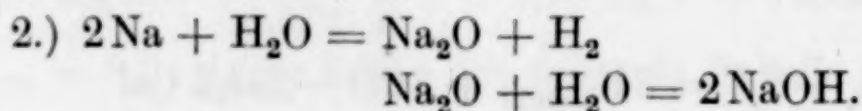
Der primäre Vorgang, die Reduktion erfolgt nach



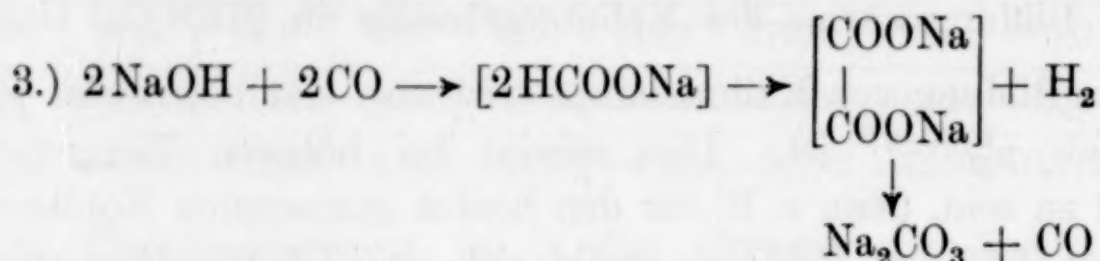
¹⁾ F. HELLER, Ann. Phys. 24 (1837), 1.

²⁾ C. KRÖGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 369.

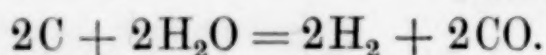
Das Natrium verdampft und setzt sich im Dampfraum mit dem Wasserdampf um:



NaOH kondensiert sich wieder auf der Kohleoberfläche und bildet mit Kohlenoxyd Carbonat zurück nach:



Als Gesamtreaktion ergibt sich also:



Daß die Rückbildung nach Gleichung (3) erfolgt, konnte durch folgende Versuche bewiesen werden. Es ist bekannt, daß bei Temperaturen zwischen 100—200° NaOH Kohlenoxyd unter Formiatbildung bindet, und daß dies Formiat beim Calcinieren in Carbonat über das Oxalat übergeht.¹⁾ Leitet man nun Kohlenoxyd in geschmolzenes NaOH bzw. KOH, so tritt bei 550—600° eine rasche und weitgehende Carbonatbildung ein.

Für die Wirksamkeit des Kaliumcarbonates gilt demnach derselbe Mechanismus. Eine beträchtliche Mitwirkung von etwa entstehendem Kohlenoxydkalium kommt nicht in Frage, da dieses nach folgenden Versuchen beim Behandeln mit Wasserdampf sich hauptsächlich unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt. So konnte nach der Zersetzung bei 550° nach der Auflösung des Reaktionsproduktes in Wasser neben viel Kohlenstoff nur eine geringe Carbonatbildung nachgewiesen werden. Nimmt man die Zersetzung durch den Wasserdampf bei 250° vor, so ergibt sich nach dem Auflösen eine tief dunkel braune Lösung, die von Kohlenstoffflocken durchsetzt ist. Die Lösung scheint gewisse Mengen von Oxalsäure und Krokonsäure zu enthalten.²⁾

Zusammenfassung

Die bei der Einwirkung von Graphit auf Alkalicarbonat sich einstellenden Reaktionsdrucke wurden bestimmt. Beim Lithiumcarbonat sind diese Drucke reversibel, aber abhängig von der umgesetzten Substanzmenge. Die Reaktion der Kohle mit Natrium-

¹⁾ Vgl. GMELIN, 8. Aufl., Bd. Na, S. 806, 842f.

²⁾ Vgl. F. HELLER, l. c.; B. NITZKI u. BENKISER, l. c.

carbonat liefert ein univariantes Gleichgewicht, die Kohlenoxyddrucke sind reversibel und reproduzierbar, ihre Größe läßt sich auf Grund der Näherungsformel von NERNST gut berechnen, obgleich die Moländerung 5 ist. Die auf Grund des Temperaturkoeffizienten der Kohlenoxyddrucke errechnete Wärmetönung der Reaktion läßt noch eine Bestimmung der Verdampfungswärme des Natriums zu. Die Reaktionsdrucke bei Verwendung von Kaliumcarbonat dagegen zeigen sich wieder abhängig von der Substanzmenge und sind nicht reversibel. Dies wird auf eine sekundäre Bildung von Kohlenoxydkalium zurückgeführt, die durch die Übersichtung des Reaktionsgemisches mit Graphitpulver (wodurch die Messung der Reaktionsdrucke hier, sowie auch beim Natriumcarbonat erst ermöglicht werden konnte) begünstigt wird. Auf Grund der ausgeführten Versuche konnte der Mechanismus der katalytischen Wirkung des Natrium- und Kaliumcarbonates bei der Vergasung von Kohle und Koks durch Wasserdampf geklärt werden.

Herrn Prof. Dr. B. NEUMANN danken wir für die Bereitstellung experimenteller Hilfsmittel des Institutes zur Durchführung dieser Arbeit.

Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.

Über die Auflösung metallischen Wolframs durch ammoniakalische Cuprihydroxydlösungen

Von THEODOR MILLNER

Mit einer Figur im Text

Vor mehreren Jahren habe ich gefunden, daß Wolframmetall durch ammoniakalische Cuprihydroxydlösungen (Cupriammoniumhydroxydlösungen) als Ammoniumwolframat in Lösung gebracht werden kann.

Bringt man in ein Reagenzglas von etwa 30 cm³ Inhalt 1 cm³ einer 1/2 n-CuSO₄-Lösung und 9 cm³ konzentriertes Ammoniak, fügt dann 0,2 g reines Wolframmetallpulver von einer mittleren Korngröße von 1—2 Mikron dazu und verschließt nach gelinder Erwärmung das Reagenzglas mit einem gutschließenden, weichen Gummipropfen, so kann man damit folgende Beobachtungen machen:

Nach mehrmaligem kräftigen Durchschütteln und Absitzenlassen entfärbt sich die vorher dunkelblaue Flüssigkeit vollkommen. Öffnet man nun das Reagenzglas, so wird die Flüssigkeitsoberfläche durch die Berührung mit der Luft wieder rasch blau gefärbt. Verschließt man darauf neuerdings das Reagenzglas, so kann die Flüssigkeit abermals durch kräftiges Durchschütteln entfärbt werden. Dies kann öfters wiederholt werden. Schüttelt man den Inhalt des verschlossenen Reagenzglases etwa eine Stunde lang, so bemerkt man außer der Entfärbung der Flüssigkeit auch eine Braunfärbung der Wolframteilchen. Filtriert man dann die farblose Flüssigkeit von den braunen Wolframteilchen rasch ab und überläßt dieselbe an der Luft sich selbst, so wird sie blau. Dabei fällt auf, daß sie sehr viel heller blau erscheint, als die Ausgangsflüssigkeit. In der Lösung ist nunmehr nur ein Bruchteil des ursprünglich vorhandenen Kupfers enthalten, und es ist — wie durch Ausfällen der Wolframsäure mittels heißer Salzsäure gezeigt werden kann — Ammoniumwolframat darin zu finden.

Diese Erscheinungen beweisen, daß Wolframmetall durch Cupriammoniumhydroxydlösungen oxydiert wird und bei Anwesenheit

von überflüssigem Ammoniak als Ammoniumwolframat in Lösung geht. Dabei wird das blaue Cupriammoniumhydroxyd zu farblosem Cuproammoniumhydroxyd reduziert. Bei weiterer Einwirkung von Wolframmetall auf Cuproammoniumhydroxyd wird auch dieses reduziert, und es scheidet sich auf der Wolframoberfläche ein brauner kupferhaltiger, fester Körper — vielleicht metallisches Kupfer¹⁾ — aus.

Da das bei der Auflösung einer gewissen Menge Wolframmetall einmal entstandene Cuproammoniumhydroxyd durch Luftsauerstoff äußerst leicht wieder zu Cupriammoniumhydroxyd rückoxydiert wird, kann man eine kräftige Lösungsreaktion zwischen Wolframmetall und Cupriammoniumhydroxydlösung dadurch herbeiführen, daß man durch das Reaktionsgemisch einen Luftstrom führt. Gibt man in eine etwa 200 cm³ fassende Waschflasche eine Auflösung von 2,5 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in 10 cm³ Wasser und 50 cm³ konzentriertes Ammoniak, fügt darauf 10 g reines Wolframpulver mit einer mittleren Korngröße von 1—2 Mikron hinzu und saugt dann durch die Waschflasche einen kräftigen, die Wolframteilchen aufwirbelnden Luftstrom hindurch, so kann man nach etwa 5—10 Minuten — trotz des lebhaften, kühlend wirkenden Luftstromes — eine durch die Bildungs- und Neutralisationswärme der entstehenden Wolframsäure verursachte starke Erwärmung der Flüssigkeit wahrnehmen. Bei Durchführung dieses Versuches muß durch vor- und nachgeschaltete, mit konzentriertem Ammoniak gefüllte Waschflaschen dafür gesorgt werden, daß die Ammoniakkonzentration des Reaktionsgefäßes trotz des lebhaften Luftstromes praktisch unverändert bleibt.

Bei diesem Versuch spielt sich eine katalytische Oxydation von Wolframmetall auf Kosten des Luftsauerstoffes ab, wobei der Sauerstoffüberträger das komplexe Cupriammoniumion ist. Diese Auffassung der Reaktion wird auch dadurch gestützt, daß kein stöchiometrisch plausibles Verhältnis zwischen der vorhandenen Cupriammoniumhydroxydmenge und der dadurch in Lösung gebrachten Wolframmenge gefunden werden kann. Bei einem Versuch habe ich z. B. 6,10 g Wolframmetall mit Hilfe von 0,0209 g als Cupriammoniumhydroxyd in etwa 50 cm³ konzentriertem Ammoniak gelösten Kupfers durch Luftsauerstoff in Lösung gebracht. Die Auflösung

¹⁾ Daß Wolframmetall aus Kupfersalzlösungen metallisches Kupfer abscheidet, findet man verschiedentlich beschrieben; vgl. z. B. ABEGG-AUERBACH, Handbuch der anorganischen Chemie Bd. IV, 1, S. 744.

wurde in einer Waschflasche vorgenommen, der mit konzentriertem Ammoniak beschickte Waschflaschen vor- bzw. nachgeschaltet waren. Sie war bei mittelstarkem Luftstrom in etwa 6 Tagen beendet. Es resultierte eine völlig klare blaue Lösung, in welcher

0,0209 g Cu

4,320 „ NH_3

7,69 „ WO_3 (entsprechend 6,10 g W)

enthalten waren. (Diese Lösung wurde auf 100 cm³ aufgefüllt und als Lösung A auf Farbe untersucht; vgl. weiter unten). Bei Entstehung dieser Lösung wurden also durch je 1 Grammatom Kupfer je 100 Grammatome Wolfram in Lösung gebracht, welcher Umstand deutlich auf den katalytischen Charakter der Reaktion hinweist.

Würde die Auflösung von Wolframmetall in Cupriammoniumhydroxydlösungen z. B. mittels Luftsauerstoffes von einer bleibenden chemischen Veränderung der Cupriammoniumionen begleitet sein, so wäre zu erwarten, daß die Farbe einer zur Wolframauflösung benutzten Cupriammoniumhydroxydlösung verschieden ist von der ursprünglichen Farbe der gleichen, noch WO_3 -freien Cupriammoniumhydroxydlösung. Es ist aber augenfällig, daß dies nicht der Fall ist. In Fig. 1 ist die Extinktionskurve der obenerwähnten Lösung A und einer entsprechenden, aber WO_3 -freien Lösung B von der Zusammensetzung

0,0209 g Cu

4,320 „ NH_3

in 100 cm³-Lösung

nach Messungen mit dem König-Martens-Apparat dargestellt.

Da bei Cupriammoniumhydroxydlösungen das BEER'sche Gesetz nicht gültig ist und sich die Farbe der Lösung auch mit der Ammoniakkonzentration stark verschiebt¹⁾, ist es nicht begründet, die molekulare Extinktionskonstante ϵ wie üblich nach $J = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d}$ zu berechnen (wobei unter c die Mole im Liter zu verstehen sind und die Schichtdicke d in Zentimetern gemessen ist), da unter solchen Verhältnissen ϵ keine Konstante ist. Ich habe statt dessen die sog. Extinktion nach

$$E = \frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J}$$

bestimmt und in Fig. 1 für beide Lösungen dargestellt. Die in Fig. 1 enthaltenen numerischen Werte von E beziehen sich also auf eine

¹⁾ F. WEIGERT, Ber. 49 (1916), 1496; Z. phys.Chem. 101 (1922), 414; 102 (1922), 416; Z. Elektrochem. 23 (1917), 367.

Dicke der Absorptionsschicht von 1 cm und haben nur Gültigkeit bei einer Cu-Konzentration von 0,209 g Cu/Liter und einer NH_3 -Konzentration von 43,20 g NH_3 /Liter.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, lassen auch die Extinktionskurven einen nennenswerten, außerhalb der Fehlergrenzen liegenden Farbunterschied in der Farbe der beiden Lösungen nicht erkennen. Dies deutet darauf hin, daß die Cupriammoniumionen sich beim Auflösungs Vorgang nicht bleibend verändern, sondern nur als Sauerstoffüberträger katalytisch wirksam sind.

Die Auflösung von Wolframmetall durch ammoniakalische Cuprihydroxydlösungen stellt — ähnlich wie die Auflösung von Wolframmetall in alkalischer Wasserstoffperoxydlösung oder alkalischer Ferrizyankalilösung — eine alkalische Oxydationsreaktion dar, doch ist sie von der letztgenannten durch ihren katalytischen Charakter verschieden, wodurch es möglich ist, Wolframmetall durch Luftsauerstoff in Lösung zu bringen.

Konzentrierte Cupriammoniumhydroxydlösungen können übrigens zur Ätzung metallographischer Wolfram-Schliffe benützt werden. Dabei zeigen sich solche Lösungen als detailliert arbeitende, milde Ätzmittel. Nach Benutzung dieses Ätzmittels müssen die Schliffe von evtl. anhaftendem Cuprihydroxyd mit konzentriertem Ammoniak einige Male gereinigt werden.

Es hat sich bei den Untersuchungen gezeigt, daß der Kupfergehalt aus ammoniumwolframathaltigen ammoniakalischen Cupriammoniumhydroxydlösungen, ohne irgendeine Abtrennung oder Vorbehandlung vornehmen zu müssen, mit großer Genauigkeit direkt elektrochemisch abgeschieden und bestimmt werden kann.

Bei der Analyse solcher (verdünnter) Lösungen wurde folgendermaßen verfahren:

Zu der zu untersuchenden ammoniumwolframathaltigen Lösung von etwa 50 cm³, mit einem Höchstgehalt von 0,1 g an Kupfer wurden 3 g kristallisiertes Ammoniumnitrat und 10 cm³ konzentriertes Ammo-

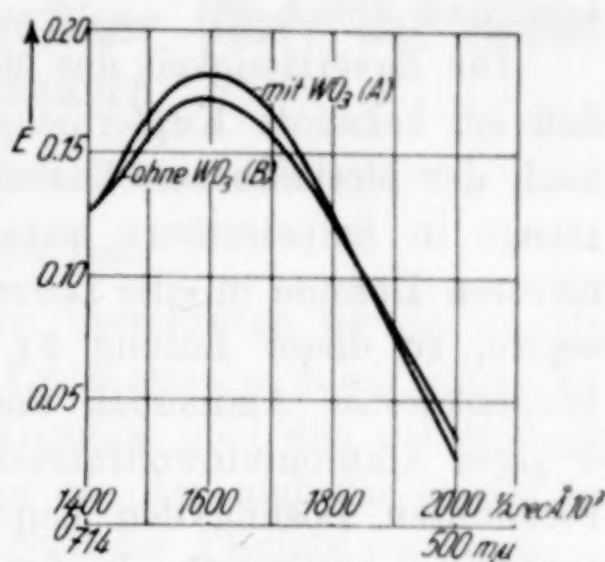


Fig. 1. Extinktionskurven einer ammoniakalischen Cupriammoniumhydroxydlösung mit (A) und ohne (B) gelöstem WO_3

niak zugegeben und das Ganze auf 100 cm³ verdünnt. Aus dieser Lösung wurde der Kupfergehalt kalt auf einer Platin-Netzelektrode mittels eines direkt geschalteten Bleiakкумуляtors in etwa 3 Stunden vollständig abgeschieden. Im übrigen wurde so verfahren, wie es bei der elektroanalytischen Kupferbestimmung aus ammoniakalischen Lösungen üblich ist.

Die Zuverlässigkeit der Methode habe ich dadurch kontrolliert, daß ich bekannte Kupfermengen zuerst aus schwefelsaurer Lösung nach der Methode von CLASSEN bestimmte, dann dieselbe Kupfermenge in Salpetersäure löste, nach vollständigem Austreiben der nitrosen Dämpfe in eine Lösung von Cupriammoniumhydroxyd umsetzte, zu dieser Lösung 3 g kristallisiertes Ammonnitrat, 10 cm³ konzentriertes Ammoniak und 10 cm³ einer, auf WO₃ gerechnet, 30%igen Ammoniumwolframatlösung zugab und aus der auf 100 cm³ verdünnten Lösung den Kupfergehalt in oben angegebener Weise neuerdings bestimmte. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse solcher Bestimmungen zusammengestellt:

Tabelle

Analysen- nummer	Einwaage g	Aus schwefelsaurer Lösung bestimmt g	Aus ammoniakalischer, ammoniumwolframat- haltig. Lösung bestimmt g
1	0,0494	0,0494	0,0493
2	0,0488	0,0488	0,0488
3	0,0721	0,0720	0,0720

Die Methode kann auch benutzt werden zur Abscheidung und Bestimmung sehr kleiner Kupferverunreinigungen aus in Ammoniak ohne Rückstand löslichen Wolframsäurehydratsorten.

Herrn F. KÚNOS bin ich für seine Mithilfe bei den analytischen Bestimmungen zu Dank verpflichtet.

Ujpest bei Budapest, den 23. März 1933. Vereinigte Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G. Tungsram.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1933.

Über die Einwirkung von schwefliger Säure auf Arsen- und Antimonsäure

Von ALBIN KURTENACKER und ELISABETH FÜRSTENAU

Mit 2 Figuren im Text

Die in der Literatur vorhandenen Vorschriften für die quantitative Reduktion von Arsen- und Antimonsäure durch schweflige Säure enthalten meist ausführliche Angaben über den notwendigen Überschuß an Reduktionsmittel, über die Art und die Dauer des Erhitzens usw., dagegen werden bezüglich der Azidität der zu untersuchenden Lösungen keine bestimmten Forderungen gestellt.¹⁾ Dies ist auffallend, weil aus Einzelversuchen verschiedener Forscher hervorgeht, daß gerade die Azidität einen hervorragenden und recht eigentümlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Arsensäure-reduktion ausübt.

BUNSEN²⁾, BRAUNER und TOMÍČEK³⁾ erhitzten Arsensäurelösungen mit einem Überschuß an schwefliger Säure durch 20 Stunden auf etwa 60°. Bei BUNSEN war die Arsensäurelösung salzsauer, die Reduktion schritt nicht einmal bis zur Hälfte fort. BRAUNER und TOMÍČEK verwendeten eine von fremder Säure vollkommen befreite

¹⁾ Wegen der Reduktion der Arsensäure vgl. u. a. bei L. W. McCAY, Am. Journ. Science 40 (1885), 66; Chem.-Ztg. 9 (1885), 469; M. ROHMER, Ber. 34 (1901), 33; H. NISSENSON, A. MITTASCH, Chem.-Ztg. 28 (1904), 184; H. W. ROWELL, Journ. Soc. chem. Ind. 25 (1906), 1181; HOLTHOFF, in H. BECKURTS, Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl. 1931, S. 453; E. GRAHAM, Z. anorg. Chem. 62 (1909), 77; L. L. DE KONINCK, Bull. Soc. chim. Belg. 23 (1909), 88; W. STRECKER, A. RIEDEMANN, Ber. 52 (1919), 1935; V. AUGER, L. ODINOT, Compt. rend. 178 (1924), 213. Über die Antimonsäurereduktion vgl. u. a. bei G. v. KNORRE, Z. angew. Chemie 1888, 155; A. JOLLES, Z. angew. Chemie 1888, 261; M. ROHMER, Ber. 34 (1901), 1565; H. NISSENSON, PH. SIEDLER, Chem.-Ztg. 27 (1903), 749; L. A. YOUTZ, Z. anorg. Chem. 37 (1903), 346; H. W. ROWELL, Journ. Soc. chem. Ind. 25 (1906), 1181; J. B. DUNCAN, Chem. News. 95 (1907), 49; A. KOLB, R. FORMHALS, Z. anorg. Chem. 58 (1908), 199; E. SCHMIDT, Chem.-Ztg. 34 (1910), 453.

²⁾ R. BUNSEN, Lieb. Ann. 192 (1878), 321.

³⁾ B. BRAUNER u. F. TOMÍČEK, Monatsh. 8 (1887), 613.

Arsensäurelösung und erzielten quantitative Überführung in Arsen(3)-salz. USHER und TRAVERS¹⁾ untersuchten drei Lösungen, die außer Salzsäure 0,684% As_2O_5 und 3,272% SO_2 enthielten. Bei einem Gehalt von 4,9% HCl ergab sich vollständige Reduktion in 45 Minuten, bei einem Gehalt von 20,3% HCl wurde nur 28,3%ige Reduktion, bei einem Gehalt von 32,0% HCl dagegen wieder vollständige Reduktion gefunden. Leider machen die Autoren keine Angaben über die Untersuchungstemperatur und die Art der Feststellung des Reaktionsumsatzes.

Um die Frage der Säureeinwirkung genauer zu studieren, stellten wir eine Reihe von kinetischen Versuchen an. Lösungen von Natriumarsenat bzw. Antimon(5)-chlorid wurden mit schwefliger Säure und Mineralsäure in der Nähe der Raumtemperatur gemischt. In gewissen Zeitabständen entnahm man dem Reaktionsgemisch Proben und bestimmte darin das entstandene Arsen(3)- bzw. Antimon(3)-salz.

Bezüglich des Säureeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich folgendes: Sekundäres Natriumarsenat und schweflige Säure reagieren miteinander sehr langsam. Kleine Mengen Salz- oder Schwefelsäure beschleunigen die Reaktion außerordentlich stark. Die Geschwindigkeit erreicht in Lösungen von etwa 0,13 n-HCl oder 0,2—0,26 n- H_2SO_4 ein scharf ausgeprägtes Maximum. Die angegebene Menge Salzsäure genügt gerade zur Freisetzung der Arsensäure aus ihrem Salz. Von der Schwefelsäure ist dagegen ein kleiner Überschuß zum Erreichen des Geschwindigkeitsmaximums notwendig. Steigert man die Azidität weiter, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zunächst rasch, dann langsamer ab. In sehr konzentrierter (11 n-)Säure erfolgt auch nach vielen Stunden nur eine minimale Reduktion der Arsensäure.

Die Reaktion zwischen Antimon(5)-chlorid und schwefliger Säure verläuft in etwa 2 n-Salzsäure mehr als doppelt so rasch als die Arsenatreduktion in der Nähe ihres Geschwindigkeitsmaximums. Bei Erhöhung der Azidität sinkt die Geschwindigkeit der Antimonreduktion sehr rasch, in etwa 5 n-HCl wird ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, weitere Steigerung der Azidität bewirkt eine Beschleunigung der Reaktion. Die Geschwindigkeit bleibt jedoch auch in sehr konzentrierter Salzsäure bedeutend kleiner als in den schwach sauren Lösungen.

¹⁾ F. L. USHER u. M. W. TRAVERS, Journ. chem. Soc. London 87 (1905), 1370.

Um 5-wertiges Arsen oder Antimon durch schweflige Säure quantitativ zu reduzieren, wird man also vorteilhaft in schwach saurer Lösung arbeiten, und zwar bei Arsen in etwa 0,1—0,2 n-Salzsäure oder Schwefelsäure, bei Antimon in etwa 2 n-HCl. Entsprechende Arbeitsvorschriften sind am Schluß des Versuchsteiles angegeben.

Die Ergebnisse unserer Versuche weichen von denen von USHER und TRAVERS insofern ab, als wir bei der Arsenatreduktion keinen Geschwindigkeitsanstieg in starker Salzsäure feststellen konnten. Merkwürdigerweise ergab sich dieser bei der von den genannten Autoren nicht untersuchten Antimon(5)-reduktion. Wie schon oben erwähnt wurde, machen USHER und TRAVERS keine Mitteilungen über die von ihnen eingehaltene Arbeitsweise, so daß sich die Ursache der Differenzen nicht ermitteln läßt.

Zu einer sicheren Deutung des eigenartigen Säureeinflusses auf die untersuchten Reaktionen fehlen gegenwärtig die notwendigen Grundlagen. Man weiß z. B. nicht, wie sich die Dissoziationsverhältnisse, ferner die Oxydations-(Reduktions)-potentiale der Reaktionsteilnehmer, besonders die der schwefligen Säure mit der Azidität ändern, weiter ist nicht bekannt, ob Arsen oder Antimon mit schwefliger Säure innerhalb gewisser Grenzen der Azidität Komplexverbindungen zu bilden vermögen. Alle diese Faktoren wird man aber bei der Beurteilung des Säureeinflusses berücksichtigen müssen. Die Deutungsversuche sollen deshalb bis zur Beibringung weiteren experimentellen Materiales aufgeschoben werden.

Als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit berechneten wir in den kinetischen Versuchen die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{(a - b)t} \log \frac{(a - x)b}{(b - x)a},$$

wobei für a , b und x die Konzentrationen und nicht die Aktivitäten in die Gleichung eingesetzt wurden, da die Aktivitätskoeffizienten der in Betracht kommenden Stoffe vorläufig nicht bekannt sind. Für die Berechnung ist noch zu berücksichtigen, daß im Sinne des Schemas $\text{As}^{\text{v}} (\text{Sb}^{\text{v}}) + \text{S}^{\text{iv}} = \text{As}^{\text{iii}} (\text{Sb}^{\text{iii}}) + \text{S}^{\text{vi}}$ gleiche Molzahlen der Komponenten miteinander in Wechselwirkung treten.

Bei der Arsenatreaktion zeigen die K -Werte im allgemeinen eine befriedigende Konstanz. Auch die Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation der SO_2 -Konzentration stehen mit den Forderungen der Geschwindigkeitsgleichung in Einklang. Man ist

also berechtigt, die Reaktion zwischen Arsensäure und schwefliger Säure als zweiter Ordnung anzusehen.

In den Antimonversuchen nehmen die K -Werte im Laufe der Umsetzung im allgemeinen ab, und zwar werden die Änderungen mit steigender Azidität immer schärfer ausgeprägt. Ob dies mit einem Wechsel in der Reaktionsordnung oder mit Änderungen der Aktivitätskoeffizienten im Laufe der Umsetzung zusammenhängt, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Versuchsteil

Reaktionskinetik

Zur Durchführung der Versuche dienten folgende Lösungen:

0,4 n-Natriumarsenatlösung wurde durch Lösen von 80,4 g $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ in Wasser und Verdünnen zu einem Liter hergestellt. Die Lösung war frei von Arsenit. Der genaue Arsenatgehalt wurde auf zwei Wegen festgestellt, nämlich 1. durch Destillation als AsCl_3 und Titration im Destillat mit Bromat; 2. durch Reduktion mit JK in saurer Lösung, Entfernen des Jods durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure, Versetzen mit einem Überschuß an NaHCO_3 und Titration des entstandenen Arsenits mit 0,1 n-Jod.¹⁾ Die beiden Verfahren lieferten vollkommen übereinstimmende Resultate.

0,4 n-Antimon(5)-chloridlösung wurde durch Sättigen einer salzsauren Lösung von etwa 45,3 g Antimon(3)-chlorid mit Chlorgas, Vertreiben des Chlorüberschusses durch Kochen und Auffüllen mit Wasser und Salzsäure zu einem Liter hergestellt. Die Lösung enthielt kein Antimon(3)-salz. Der Antimon(5)-gehalt wurde nach dem bei Arsenat unter 2. angegebenen Verfahren bestimmt, nur fügte man der Lösung vor dem Neutralisieren einen Überschuß an Seignettesalz zu, um das Ausfallen basischer Antimonsalze zu verhindern.

Zur Feststellung des Gehaltes an freier Salzsäure fällte man das vorhandene Antimon mit Schwefelwasserstoff als Sulfid und bestimmte das Gesamtchlor im Filtrat als AgCl . Von dem Gesamtchlor zog man den zur Bildung von SbCl_5 notwendigen Betrag ab und berechnete den Rest als HCl . 10 cm³ der SbCl_5 -Lösung enthielten auf Grund dieser Bestimmung 2,98 cm³ 13 n-HCl.

Schweflige Säure: Man verwendete meist eine bei Zimmertemperatur gesättigte wäßrige SO_2 -Lösung, die ungefähr 2 n war. Der genaue Gehalt wurde jeweils jodometrisch festgestellt.

¹⁾ Vgl. BECKURTS-BERG-DIETZEL, Die Methoden der Maßanalyse, 2. Aufl., Braunschweig 1931, S. 452.

Salzsäure kam entweder in konzentrierter (etwa 13 n) oder in entsprechend verdünnter Form zur Verwendung, Schwefelsäure wurde etwa 20 n oder verdünnter benutzt.

Zu den Versuchen in sehr stark saurer Flüssigkeit löste man Natriumarsenat, Antimonchlorid und SO_2 statt in Wasser in konzentrierter Salzsäure.

Ausführung der Versuche: Gemessene Mengen Arsen(5)- oder Antimon(5)-lösung wurden mit Mineralsäure und, wenn notwendig, mit so viel Wasser versetzt, daß das Gesamtflüssigkeitsvolumen mit Einschluß der später zuzusetzenden schwefligen Säure 100 cm^3 betrug. Die warm gewordene Flüssigkeit wurde auf die Reaktionstemperatur abgekühlt, mit der schwefligen Säure gemischt und in verschlossener Flasche stehen gelassen. In gewissen Zeitabständen entnahm man Proben von 20 cm^3 und bestimmte in diesen das entstandene dreiwertige Arsen oder Antimon wie folgt: Man neutralisierte (bei Antimon nach Zusatz von Seignettesalz) mit Natronlauge gegen Phenolphthalein, versetzte mit 5 cm^3 Formaldehyd (40%ig) zur Bindung der schwefligen Säure, fügte 20 cm^3 Essigsäure (10%ig) und 10 cm^3 Natriumacetat (40%ig) zu und titrierte mit 0,1 n-Jod. Die As^{III} - und Sb^{III} -Oxydation mit Jod erfolgt gegen Ende der Titration recht langsam. Man setzte deshalb einen kleinen Überschuß an Jod zu und titrierte sofort mit 0,1 n- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurück.¹⁾

Anordnung der Tabellen: Am Kopf der Tabellen sind die Anfangskonzentrationen der gelösten Stoffe in Molen je Liter Lösung und die Versuchstemperaturen angegeben. Die Tabellen selbst enthalten unter t die Zeit in Stunden, unter c die zur Titration von As^{III} oder Sb^{III} in 20 cm^3 Lösung verbrauchten cm^3 0,1 n-Jodlösung und unter K die nach der Gleichung

$$K = \frac{1}{(a-b)t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten. In die Gleichung wurden für a die Anfangskonzentration an schwefliger Säure, für b die Anfangskonzentration an As^{V} - oder Sb^{V} -Salz, für x die mit der Zeit t zunehmende Konzentration an Reaktionsprodukt eingesetzt, alles ohne Rücksicht auf die Dissoziationsverhältnisse in Molen je Liter

¹⁾ Über die As- und Sb-Titration mit Jod in schwach essigsaurer Lösung vgl. I. M. KOLTHOFF, Die Maßanalyse, 2. Aufl., 2. Teil, S. 372, F. NIKOLAI, Z. analyt. Chem. 61 (1922), 257. Wegen der Bindung von schwefliger Säure an Formaldehyd vgl. A. KURTENACKER, Z. analyt. Chem. 64 (1924), 56.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Versuch 7			Versuch 8			Versuch 9		
[HCl] = 0,650			[HCl] = 0,975			[HCl] = 1,30		
t	c	K	t	c	K	t	c	K
0,42	6,26	3,00	0,42	5,59	2,62	0,42	4,80	2,18
0,83	9,88	2,76	1	10,14	2,39	0,83	7,48	1,88
1,25	13,37	2,97	2	14,98	2,28	1,25	9,93	1,85
2	16,48	2,76	3	18,22	2,41	2	12,69	1,77
3	20,04	2,96	4,75	21,71	2,41	3	15,71	1,67
4	22,44	3,23	22	25,97	(1,42)	4	18,34	1,76
5	23,03	2,87	Mittel 2,42			5	19,97	1,76
6	23,62	2,68				6	20,73	1,64
8	24,10	2,23				8	23,96	2,16
22	25,82	(1,03)				22	25,50	(1,09)
Mittel 2,83						Mittel 1,85		

Versuch 10			Versuch 11			Versuch 12		
[HCl] = 2,60			[HCl] = 3,10			[HCl] = 5,20		
t	c	K	t	c	K	t	c	K
0,42	1,74	(0,71)	0,42	0,69	(0,27)	0,42	0,71	(0,28)
1,5	4,63	0,58	1,5	2,06	0,23	1,5	0,98	0,107
2,5	7,14	0,59	2,5	3,10	0,23	2,5	1,42	0,095
4,5	10,74	0,58	4,5	5,05	0,21	4,5	2,03	0,078
5,5	12,69	0,62	5,5	6,22	0,23	5,5	2,77	0,094
6,5	13,82	0,61	6,5	6,85	0,22	6,5	2,97	0,081
21	22,01	0,57	21	14,60	0,21	21	7,46	0,074
Mittel 0,59			Mittel 0,22			Mittel 0,088		

Versuch 13			Versuch 14			Versuch 15		
[HCl] = 6,50			[HCl] = 8,13			[HCl] = 9,43		
t	c	K	t	c	K	t	c	K
0,5	0,36	(0,15)	2,5	0,62	0,041	3,5	0,49	0,022
1,5	0,46	0,050	3,5	0,85	0,040	5,5	0,71	0,027
2,5	0,84	0,055	5,5	1,10	0,034	7	1,74	0,038
20	3,58	0,033	7	1,36	0,033	Mittel 0,029		
Mittel 0,046			Mittel 0,037					

Versuch 16			Versuch 17		
[HCl] = 9,88			[HCl] = 11,1		
t	c	K	t	c	K
2,5	0,67	(0,045)	1,5	0,37	(0,042)
5,5	0,93	0,028	6,5	0,50	0,012
8,5	1,35	0,026	7	1,00	0,024
9,5	1,42	0,025	Mittel 0,018		
Mittel 0,026					

Tabelle 2

$$[\text{Na}_2\text{HAsO}_4] = 0,0638$$

$$[\text{SO}_2] \dots = 0,0957$$

$$\text{Temperatur} = 16^\circ$$

Versuch 18			Versuch 19			Versuch 20		
$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 0,065$			$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 0,130$			$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 0,195$		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,58	5,84	(2,76)	0,58	7,27	2,91	0,58	8,04	3,33
2	14,17	2,37	2	15,98	3,02	2	16,57	3,28
3	17,11	2,35	3	18,87	3,02	3	18,96	3,07
5	20,50	2,37	5	20,86	(2,49)	5	22,08	3,12
Mittel 2,36			Mittel 2,99			Mittel 3,20		
Versuch 21			Versuch 22			Versuch 23		
$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 0,260$			$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 0,650$			$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 0,975$		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,58	8,08	3,36	0,58	7,10	(3,36)	0,58	6,49	2,52
2	16,67	3,32	2	15,56	2,86	2	14,41	2,45
2,5	17,94	3,16	3	18,28	2,78	3	17,19	2,38
3	18,92	3,05	5	21,22	2,65	5	20,45	2,32
4,5	22,07	3,45	Mittel 2,76			Mittel 2,42		
5	22,10	3,13						
7	23,42	3,02						
10,5	24,37	(2,21)						
24	25,01	(1,64)						
Mittel 3,21								
Versuch 24			Versuch 25			Versuch 26		
$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 2,60$			$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 5,20$			$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 7,80$		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,58	4,03	1,41	0,58	1,98	(0,64)	0,58	0,76	(0,23)
2	10,10	1,35	2	5,25	0,56	2	1,64	0,15
3	12,69	1,29	3	6,90	0,53	3	2,96	0,19
5	16,47	1,29	5	10,27	0,62	5	3,07	0,12
Mittel 1,33			Mittel 0,57			Mittel 0,17		
Versuch 27								
$\left[\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{2}\right] = 11,1$								
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>						
0,58	0,48	(0,14)						
2	0,76	0,067						
3	0,91	0,055						
5	1,26	0,046						
Mittel 0,056								

Man erkennt, daß die K -Werte, abgesehen von den am Anfang oder Ende der Umsetzungen mitunter auftretenden Störungen, befriedigende Konstanz aufweisen. In den sehr stark sauren Lösungen ist die Übereinstimmung der K -Werte meist weniger gut als in den schwach sauren Lösungen. Das ist aber mit Rücksicht auf die Analysenschwierigkeiten in den stark sauren Lösungen und die sehr kleinen Reaktionsumsätze nicht anders zu erwarten.

In Fig. 1 ist die Abhängigkeit der K -Werte von der Säurekonzentration graphisch dargestellt. Das sehr scharf ausgeprägte

Geschwindigkeitsmaximum in der salzsauren Lösung liegt sehr nahe bei jener HCl -Konzentration, die gerade hinreicht, um die Arsensäure aus ihrem Salz frei zu machen. Das Maximum in der schwefelsauren Lösung ist etwas gegen höhere Säurekonzentration verschoben. Im übrigen wirken Salz- und Schwefelsäure fast vollständig gleichartig. Das niedrigere Maximum in der schwefelsauren Lösung ist nur darauf zurückzuführen, daß die Versuche mit Schwefelsäure bei

16° , die mit Salzsäure aber bei etwa $22,5^\circ$ ausgeführt sind. Bei 16° hat der maximale Geschwindigkeitskoeffizient in der salzsauren Lösung den Wert 3,1, er stimmt also nahezu mit dem maximalen K -Wert in der schwefelsauren Lösung überein. Um ganz sicher zu gehen, daß den Chlorionen kein spezifischer Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Arsensäure zukommt, führten wir zu den Versuchen 24 und 27 Parallelversuche unter Zusatz von Chlor-natrium aus. Die K -Werte blieben unverändert.

Quantitative Reduktion des Arsenates wurde bei keinem der in Tabellen 1 und 2 aufgenommenen Versuche erreicht. Der Jodverbrauch (c) müßte nach vollständiger Reduktion des Arsenates in Tabelle 1 26,82, in Tabelle 2 25,51 cm^3 0,1 n-Lösung betragen. Wie man sieht, bleiben die Titrationsergebnisse selbst bei den günstigsten Säurekonzentrationen und mehr als 20stündiger Einwirkungsdauer hinter diesen Zahlen zurück.

Einfluß der schwefligen Säure: Die Versuche in Tabelle 3 wurden unter den gleichen Bedingungen wie die Versuche in Tabelle 1 aus-

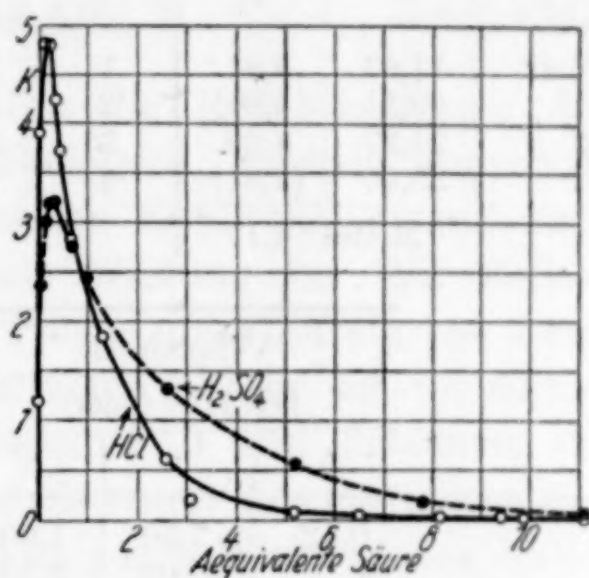


Fig. 1. Säureeinfluß auf die Reaktion zwischen Arsensäure und schwefliger Säure

geführt, nur kamen auf 1 Mol Arsenat 3 Mole schwefliger Säure zur Anwendung.

Tabelle 3

$$[\text{Na}_2\text{HAsO}_4] = 0,0657$$

$$[\text{SO}_2] \dots = 0,1971$$

$$\text{Temperatur} = 22,5^\circ \pm 1^\circ$$

Versuch 28			Versuch 29			Versuch 30		
[HCl] = 0			[HCl] = 0,065			[HCl] = 0,130		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,42	12,63	3,81	1	21,93	4,87	0,42	13,32	4,14
1	20,51	4,01	2	24,99	4,35	1	21,76	4,75
2	24,27	4,69	3	25,58	3,56	2	25,14	4,55
4	25,69	(2,81)	4	25,69	(2,81)	4	25,99	(3,40)
Mittel 4,17			Mittel 4,26			Mittel 4,48		

Versuch 31			Versuch 32		
[HCl] = 0,650			[HCl] = 1,30		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,42	7,59	1,90	0,42	6,34	1,52
1	15,02	2,10	1	10,49	1,21
2	20,88	2,10	2	17,20	1,35
Mittel 2,03			Mittel 1,36		

Die Geschwindigkeitskoeffizienten *K* sollten von der SO_2 -Konzentration unabhängig sein. Ein Vergleich der vorstehend angeführten Versuche mit den Versuchen in Tabelle 1 zeigt aber, daß die Steigerung der SO_2 -Konzentration in schwach saurer Lösung eine beträchtliche Erhöhung, in stärker saurer Lösung dagegen eine Erniedrigung der *K*-Werte bedingt. Dieser Einfluß ist verständlich, wenn man bedenkt, daß mit der Vermehrung der SO_2 -Menge auch die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung erhöht wird. Eine Steigerung der Wasserstoffionenkonzentration muß aber in dem Gebiete unterhalb des Geschwindigkeitsmaximums eine Beschleunigung, oberhalb desselben eine Verzögerung der Reaktion zur Folge haben.

Einfluß der Temperatur: Die in Tabelle 4 aufgenommenen Versuche sind, abgesehen von den Unterschieden in der Temperatur, unter den Bedingungen des Versuches 30 (Tabelle 3) ausgeführt.

Für die Temperaturkoeffizienten ergeben sich also die Werte: $K_{20^\circ}/K_{10^\circ} = 2,3$, $K_{30^\circ}/K_{20^\circ} = 1,4$.

Tabelle 4
[Na₂HAsO₄] = 0,0657
[SO₂] . . . = 0,1971
[HCl] . . . = 0,130

Versuch 33			Versuch 34			Versuch 35		
Temperatur = 10°			Temperatur = 20,5°			Temperatur = 30°		
t	c	K	t	c	K	t	c	K
0,5	7,82	1,64	0,5	14,33	3,84	0,5	17,72	5,73
1	13,52	1,77	1	20,88	4,21	1	23,10	5,83
2	19,13	1,69	2	24,77	4,10	2	25,55	5,28
Mittel 1,70			Mittel 4,05			Mittel 5,61		

Einfluß von fremden Salzen: Um die Reduktionsdauer der Arsensäure mit schwefliger Säure abzukürzen, empfahl ROHMER¹⁾ einen Zusatz von Kaliumbromid, nach DE KONINCK²⁾ kommt auch dem Kaliumjodid eine beschleunigende Wirkung zu. Wir stellten zu den Versuchen 3 und 10 Parallelversuche unter Zusatz von 1 cm³ 0,1 n-KJ an. Das Kaliumjodid verursachte nur in der verhältnismäßig stark sauren Lösung des Versuches 10 eine Erhöhung des K-Wertes von 0,61 auf 1,11, in schwach saurer Lösung erwies sich das Jodid als unwirksam. Die beschleunigende Wirkung des Jodids ist darauf zurückzuführen, daß das Arsenat das Jodid in stark saurer Lösung rasch zu Jod oxydiert, welches seinerseits durch die schweflige Säure momentan in Jodid rückverwandelt wird. In schwach saurer Lösung findet aber praktisch keine Wechselwirkung zwischen Arsenat und Jodid statt.

Weitere Versuche wurden angestellt, um Metallsalze auf etwa vorhandene katalytische Wirkungen auf die Arsenat-Schwefligsäurereaktion zu prüfen. Die Salze von Ni, Co, Mn, Fe, Cu, V erwiesen sich aber durchweg als unwirksam.

Reaktion zwischen Antimon(5)-chlorid
und schwefliger Säure

Einfluß der Salzsäure: Die Antimonreduktion durch schweflige Säure konnte nur in Lösungen untersucht werden, die mindestens 2 Mole HCl im Liter enthielten. Aus schwächer sauren Lösungen schieden sich basische Salze ab. Tabelle 5 enthält die Ergebnisse

¹⁾ M. ROHMER, Ber. 34 (1901), 33; vgl. auch W. STRECKER u. A. RIEDEMANN, Ber. 52 (1919), 1935.
²⁾ L. L. DE KONINCK, Bull. Soc. chim. Belg. 23 (1909), 88; vgl. auch V. AUGER u. L. ODINOT, Compt. rend. 178 (1924), 213.

von Versuchen, die mit einem Molverhältnis $\text{SbCl}_5 : \text{SO}_2 = 1 : 1,5$ angesetzt waren. In dem mit 2,27 n-HCl ausgeführten Versuch 36 war die Lösung zu Beginn der Umsetzung schwach milchig getrübt, sie hellte sich aber mit fortschreitender Reduktion auf und war nach Ablauf von 2,5 Stunden vollkommen klar.

Tabelle 5

$$[\text{SbCl}_5] = 0,0490$$

$$[\text{SO}_2] = 0,0735$$

$$\text{Temp.} = 22,5^\circ \pm 1^\circ$$

Versuch 36			Versuch 37			Versuch 38		
[HCl] = 2,27			[HCl] = 3,57			[HCl] = 4,86		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,67	10,29	8,34	0,67	4,73	2,67	0,67	1,77	(0,87)
1,5	14,66	8,13	1,25	7,70	2,78	1,5	2,54	0,51
4,5	18,74	8,32	1,5	9,37	3,15	2,5	3,02	0,42
5,5	18,84	7,18	2	10,86	3,07	5,5	4,52	0,31
7,5	19,27	7,13	2,5	11,85	2,92	7,5	5,42	0,29
9,5	19,47	7,33	3	12,78	2,87	8,5	5,82	0,28
			3,5	13,90	3,01	9,5	6,10	0,26
			8,5	17,28	2,60			
	Mittel	7,74			Mittel 2,88			Mittel 0,34

Versuch 39			Versuch 40			Versuch 41		
[HCl] = 6,17			[HCl] = 7,47			[HCl] = 8,77		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,67	2,47	(1,26)	0,67	4,65	(2,63)	0,67	10,35	(8,44)
1,5	4,37	(1,08)	1,5	4,79	1,21	1,25	10,48	(4,61)
3,5	4,99	0,55	4,5	8,92	0,97	1,5	10,96	(4,17)
6,5	7,84	0,55	7,5	12,35	1,06	3,5	11,55	1,98
23	11,17	(0,28)	8,5	12,98	1,05	4,5	11,30	1,48
			9,5	13,53	1,04	5,5	11,92	1,34
					Mittel 1,06	6,5	12,02	1,16
						8,5	13,40	1,13
						23	17,73	1,10
								Mittel 1,36

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, sind die *K*-Werte in den meisten Versuchen nicht konstant, sondern nehmen mit fortschreiten der Umsetzung mehr oder weniger stark ab. Die besonders hohen Anfangswerte blieben bei der Mittelziehung unberücksichtigt. In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der *K*-Mittel von der Salzsäurekonzentration graphisch dargestellt. Die Kurve läßt sehr deutlich den steilen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in dem Gebiet zwischen 2 n- und 5 n-HCl, sowie die allmähliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit im Gebiete stärker saurer Lösung erkennen.

In Versuch 36 war die Reduktion des Antimon(5)-salzes innerhalb 9,5 Stunden nahezu quantitativ, denn es wurden zur Titration des entstandenen Sb^{III} 19,47 cm³ 0,1 n-Jod verbraucht, während sich bei vollständiger Reduktion ein Jodverbrauch von 19,60 cm³ hätte ergeben müssen. In den stärker sauren Lösungen blieb der Jodverbrauch weit unter dieser Zahl.

Einfluß der schwefligen Säure: Die Versuche in Tabelle 6 wurden mit einem Molverhältnis $\text{SbCl}_5 : \text{SO}_2 = 1 : 3$, sonst aber unter gleichen Verhältnissen ausgeführt wie die Versuche der Tabelle 5.

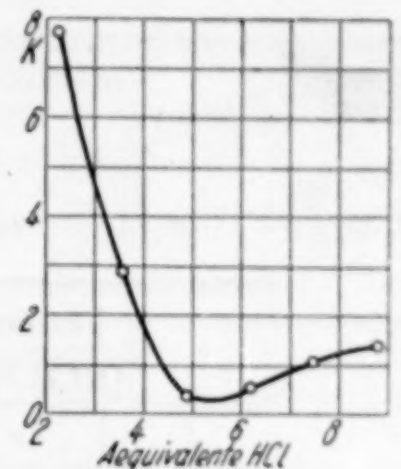


Fig. 2. Einfluß von Salzsäure auf die Reaktion zwischen Antimon(5)-chlorid und schwefliger Säure

Tabelle 6
[SbCl_5] = 0,0490
[SO_2] = 0,147
Temp. = 22,5° ± 1°

Versuch 42			Versuch 43		
[HCl] = 2,27			[HCl] = 8,77		
t	c	K	t	c	K
0,67	15,41	8,23	0,67	11,03	(4,12)
1,5	18,79	8,27	1,5	13,49	2,67
2,5	19,36	(7,10)	5,5	19,11	2,65
3,5	19,58	8,20	Mittel 2,66		
Mittel 8,23					

Ein Vergleich der vorstehenden Versuche mit den Versuchen 36 und 41 in Tabelle 5 zeigt, daß die Steigerung der Konzentration der schwefligen Säure eine beträchtliche Erhöhung der K-Werte zur Folge hat. In Versuch 42 ist die Antimonreduktion in 3,5 Stunden praktisch quantitativ.

Einfluß eines Tartratzusatzes: Die in Tabelle 7 aufgenommenen Versuche wurden unter Zusatz von 10 cm³ 10%iger Seignettesalzlösung für 100 cm³ Flüssigkeitsvolumen ausgeführt. Ein Vergleich mit den ohne Tartratzusatz, sonst aber unter gleichen Umständen ausgeführten Versuchen 36 und 37 (Tabelle 5) zeigt, daß das Tartrat die Reduktionsgeschwindigkeit des Antimons infolge Komplexbildung sehr stark herabsetzt. Die verzögernde Wirkung ist in der schwächer sauren Lösung des Versuches 44 verhältnismäßig viel größer als in der stärker sauren Lösung des Versuches 45. Offenbar

hängt dies damit zusammen, daß die Beständigkeit der Antimon-tartratkomplexe mit steigender Azidität abnimmt.

Tabelle 7

$[\text{SbCl}_5] \dots = 0,0490$

$[\text{SO}_2] \dots = 0,0735$

$[\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6] = 0,035$

Temperatur = $22,5 \pm 1^\circ$

Versuch 44			Versuch 45		
[HCl] = 2,27			[HCl] = 3,57		
<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>	<i>t</i>	<i>c</i>	<i>K</i>
0,67	3,69	1,98	0,83	3,89	1,69
1,5	5,79	1,55	1,5	5,33	1,39
5,5	11,30	1,21	2,5	7,00	1,21
8,5	13,38	1,13	5,5	10,33	1,02
Mittel 1,47			Mittel 1,33		

Quantitative As^v- und Sb^v-Reduktion

Um Arsen^v oder Antimon^v mit schwefliger Säure quantitativ zu As^{III} bzw. Sb^{III} zu reduzieren, arbeitet man in der Siedehitze. Wie die folgenden Versuche zeigen, kommt es auch hier auf die Einhaltung bestimmter Grenzen der Azidität an. Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß beim Erhitzen mit wäßriger schwefliger Säure in offenen Gefäßen oder beim Durchleiten von SO₂-Gas durch die Metallsalzlösung nur eine höchst unvollkommene Reduktion zu erzielen ist, arbeitete man wie folgt:

Gemessene Mengen Natriumarsenat- oder Antimonpentachloridlösung wurden in 150 cm³ fassenden enghalsigen Kolben mit 20 cm³ gesättigter wäßriger SO₂-Lösung (entsprechend etwa 25 Molen SO₂ je Mol As^v oder Sb^v) und wechselnden Mengen konzentrierter Salzsäure versetzt. Das Gesamtflüssigkeitsvolumen betrug bei den Arsenversuchen 80 cm³, bei den Antimonversuchen 50 cm³. Man verschloß die Kolben lose mit Glaskugeln und erhitze durch 20—25 Minuten auf dem kochenden Wasserbade. Hierauf wurde die Glaskugel entfernt und der Kolbeninhalt durch 5 Minuten über freier Flamme im lebhaften Sieden erhalten, um den größten Teil des SO₂-Überschusses zu vertreiben. Nach dem Abkühlen wurden As^{III} bzw. Sb^{III} in der auf S. 293 angegebenen Art durch Titration mit Jod bestimmt. Die verwendete Arsenatlösung war 13,67 cm³ 0,1 n-Jod, die Antimon(5)-lösung 19,44 cm³ 0,1 n-Jod äquivalent. Die SbCl₅-Lösung enthielt von vornherein 1,5 cm³ konzentrierte Salzsäure. Die

imon-

in der folgenden Tabelle angegebenen Salzsäuremengen wurden außerdem zugefügt.

Tabelle 8

	Arsen(5)-reduktion				
Zugesetzt cm ³ konzentrierte Salzsäure	0	1	2	5	10
Verbraucht cm ³ 0,1 n-Jod	13,55	13,56 13,53	13,40	12,96	11,74

	Antimon(5)-reduktion				
Zugesetzt cm ³ konzentrierte Salzsäure	2	5	10	15	20
Verbraucht cm ³ 0,1 n-Jod	8,61	18,13	19,42 19,47	19,20	11,10

Die besten Resultate ergaben sich, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, für Arsen in der mit 1 cm³, für Antimon in der mit 10 cm³ konzentrierter Salzsäure versetzten Lösung. Bei diesen Aziditäten liegt nach den kinetischen Versuchen auch bei Raumtemperatur das Maximum der Reduktionsgeschwindigkeit.

Das Antimon wurde bei der angegebenen Azidität quantitativ reduziert, von dem Arsen blieb ein kleiner Rest fünfwertig. Zahlreiche weitere Versuche zeigten, daß das eingehaltene Verfahren sehr gut zur quantitativen Antimonreduktion für analytische Zwecke geeignet ist. Die Reduktion ist auch noch vollständig, wenn man etwa die Hälfte der angegebenen Menge schwefliger Säure anwendet. Bemerkenswert ist, daß sich auch weinsäurehaltige Antimon(5)-lösungen auf diesem Wege glatt reduzieren lassen. Die S. 301 festgestellte verzögernde Wirkung der Weinsäure macht sich hier also nicht geltend. Für eine Lösung von K₂H₂Sb₂O₇ in 10⁰/₀iger Weinsäure, die 12,07 cm³ 0,1 n-Jodlösung äquivalent war, wurden bei Zusatz von 10 cm³ konzentrierter Salzsäure und 10—30 cm³ gesättigter SO₂-Lösung 12,02, 12,02, 12,05, 12,07, 12,08 cm³ 0,1 n-Jod verbraucht. Erhöhte man die Salzsäuremenge auf 30—50 cm³ oder erniedrigte man sie auf 1 cm³, so waren die Resultate zu niedrig, ebenso wenn man die SO₂-Menge herabsetzte.

Die Arsenatreduktion nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren kann durch Anwendung eines sehr großen SO₂-Überschusses ebenfalls quantitativ gestaltet werden. Um die notwendige Sättigung der Flüssigkeit mit schwefliger Säure zu erreichen, erwies es sich als zweckmäßig, statt der wäßrigen SO₂-Lösung festes Natriumsulfit und die entsprechende Menge Mineralsäure anzuwenden.

Man versetzte also die Arsenatlösung in dem enghalsigen Kolben mit 4–5 g wasserfreiem Natriumsulfit, verdünnte mit Wasser auf ungefähr 50 cm³ und fügte 5–6 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) zu. Die Säuremenge ist so berechnet, daß 1 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) nach der Zersetzung des Natriumsulfites frei bleibt. Die Lösung besitzt dann die für die Reduktion günstigste Azidität. Weiter verfuhr man wie S. 302 angegeben. Tabelle 9 enthält einige auf diesem Wege gewonnene Resultate.

Tabelle 9

Menge des Arsens, ausgedrückt in cm³ 0,1 n-Jod

Angewandt	Gefunden			
25,95	25,93	25,95	25,89	25,93
26,36	26,31	26,32	26,24	26,30
64,87	64,85			
65,90	65,82	65,89		

Wie man sieht, stimmen die Resultate durchweg sehr befriedigend, das Verfahren ist also zur analytischen Arsenbestimmung anwendbar.

Natürlich läßt sich auch die Antimonreduktion durch Natriumsulfit-Schwefelsäure bewerkstelligen, nur muß man hier mit 11–12 cm³ Schwefelsäure (1 : 1) ansäuern, um auf die günstigste Azidität zu kommen. Stark saure Antimonlösungen sind vorher bis zum beginnenden Ausfallen von basischem Salz zu neutralisieren. Für eine 18,94 cm³ 0,1 n-Jod äquivalente SbCl₅-Lösung verbrauchte man auf diesem Wege 18,92, 18,94, 18,96, 18,91 cm³ 0,1 n-Jodlösung.

Brünn, Deutsche Technische Hochschule, Institut für analytische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. April 1933.

Das Reduktionsgleichgewicht zwischen Metalloxyd und Wasserstoff

I. Mitteilung

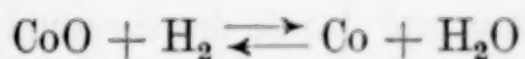
Die Messung von $\text{CoO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ nach neuem Meßverfahren

Von Z. SHIBATA und I. MORI

Mit 4 Figuren im Text

§ 1. Einleitung

Von den bisherigen vorgeschlagenen Verfahren zur Ausführung der Messungen des Reduktionsgleichgewichtes zwischen Metalloxyd und Wasserstoff ist das DEVILLE'sche Verfahren deshalb vielfach benutzt worden, weil es sehr einfach ist und man auch von dem jeweilig gemessenen Gesamtdruck den Reaktionsgang beobachten kann. Es hat aber den Nachteil, daß es den Fehler in der Gleichgewichtskonstante, besonders im Fall eines größeren K , vergrößern läßt. Mit anderen Worten, wenn das K größer ist, bewirkt der Messungsfehler des Gesamtdruckes P einen größeren Einfluß auf K . Es wird daher sehr wünschenswert sein, den Vorteil des DEVILLE'schen Verfahrens zu behalten und doch seinen Nachteil vermeiden zu können. Die beiden Verfasser haben aus diesem Grunde eine neue Messungsmethode erfunden, um die von vielen Forschern gemessenen und doch miteinander nicht übereinstimmenden Reduktionsgleichgewichte nochmals genau zu messen. In dieser Abhandlung sollen die Ergebnisse der Messungen von



veröffentlicht werden.

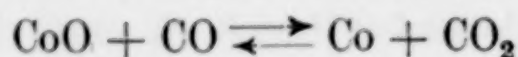
Das Wasserstoff- und Wasserdampf-Gleichgewicht über CoO und Co wurde anfänglich von CHAUDRON¹⁾ und WÖHLER und BALZ²⁾ untersucht, und zwar nach dem DEVILLE'schen Prinzip. Ferner haben EMMETT und SCHULTZ³⁾ dieses Gleichgewicht nach der Strömungs-

¹⁾ G. CHAUDRON, Ann. chim. phys. **16** (1921), 243.

²⁾ L. WÖHLER u. O. BALZ, Z. Elektrochem. **27** (1921), 407.

³⁾ E. EMMETT u. E. SCHULTZ, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 3249.

methode untersucht. WATANABE¹⁾ hat neulich dieses Gleichgewicht mit den Ergebnissen des von ihm beobachteten Gleichgewichtes



berechnet. Die von den oben genannten Verfassern bestimmten Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Temp. ° C	K=P _{H₂O} /P _{H₂}			
	CHAUDRON	WÖHLER u. BALZ	EMMETT u. SCHULTZ	WATANABE
335	—	—	85 ± 5	—
450	—	14,0 u. 13,5	67 ± 1	63,2
515	—	—	57 ± 0,3	52,7
570	—	—	50,5 ± 0,2	45,8
750	—	15,2 u. 19,0	—	31,3
800	36,3 u. 11,7	—	—	—
1000	20,9 u. 22,3	—	—	—
1050	23,0, 21,7 u. 17,8	—	—	—

In den Ergebnissen von WÖHLER und CHAUDRON²⁾ ergibt sich eine ziemlich große Verschiedenheit zwischen den einzelnen Beobachtungen bei derselben Temperatur, und zwar auch eine Unvereinbarkeit zwischen den beiden Versuchen, trotzdem sie nach derselben Methode ausgeführt wurden. Es kommt daher, daß das DEVILLE'sche Prinzip unvermeidliche Gefahren hat, die um so größer werden, wenn die Gleichgewichtskonstante so groß ist wie bei dieser Reaktion.

Der EMMETT'sche Befund³⁾ ist besser, aber er hat auch zwei unvermeidliche Gefahren der Strömungsmethode, deren erste auf die Gleichgewichtsverschiebung und die zweite auf das nicht vollständig erreichte Gleichgewicht zurückzuführen sind. Die beiden Verfasser untersuchten dieses Gleichgewicht nach ihrer neuen Messungsmethode, um eine noch genauere Gleichgewichtskonstante bei verschiedener Temperatur zu messen und damit die thermodynamischen Werte von CoO zu berechnen.

§ 2. Apparatur und Stoffe

Apparatur

Das Prinzip der neuen Messungsmethode liegt darin, daß p_{H₂} mittels eines Differentialmanometers unmittelbar mit einem Fehler

¹⁾ M. WATANABE, Riken. Ihō 9 (1930), 676.

²⁾ G. CHAUDRON, l. c.

³⁾ E. EMMETT u. E. SCHULTZ, l. c.

von $\pm 0,002$ mm genau gemessen wird, so daß der Fehler des K bedeutend verringert wird. Die Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 abgebildet.

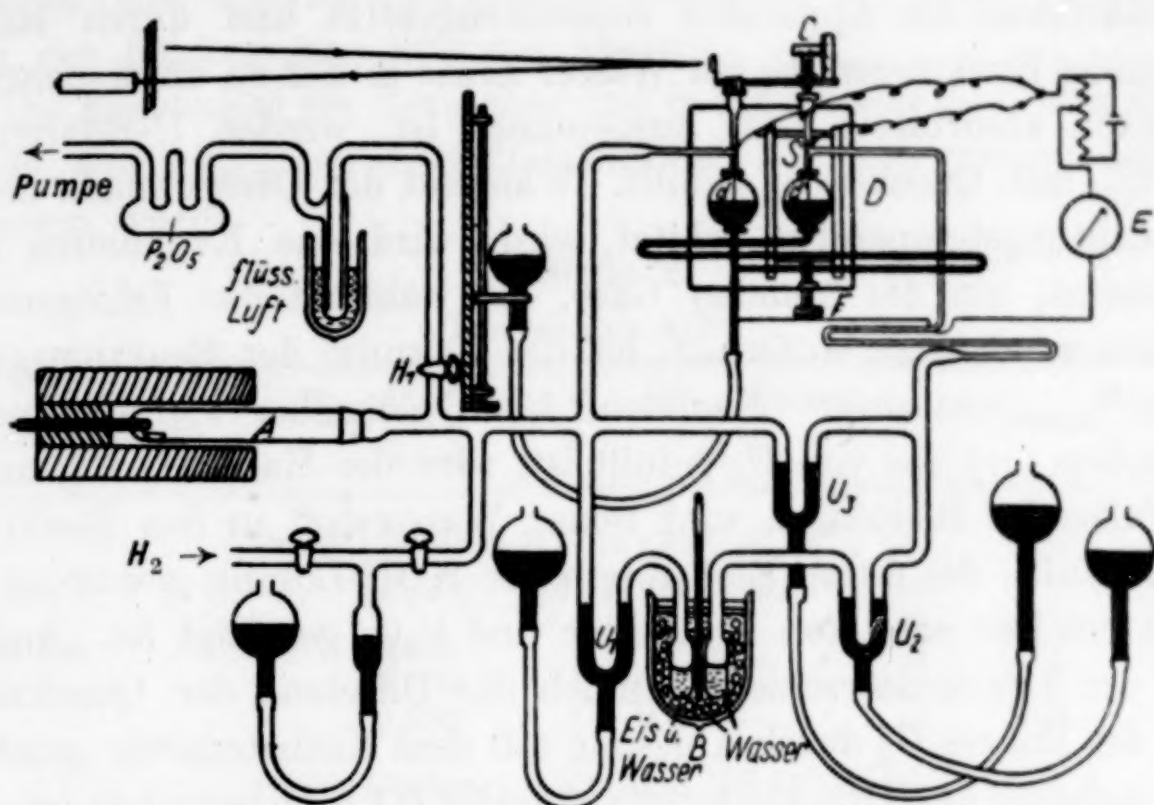


Fig. 1. A = Reaktionsraum aus Quarz; B = Dewargefäß; C = Trommel; D = Differentialmanometer; E = Miliammeter; F = Schraube; S = Schlitten; d, d' = Pt Spitze

Stoffe

CoO: Das von uns benutzte CoO wurde aus drei verschiedenen Stoffen, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCO_3 und CoO von KAHLBAUM, hergestellt; ihre Analyse ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

	Aus $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Aus CoCO_3
Gewicht der Probe	0,0415	0,1590
Reduziertes Co (beob.)	0,0325	0,1253
„ Co (ber.)	0,0326	0,1251

Da die beobachteten Konstanten des Gleichgewichtes über das aus verschiedenen Stoffen erhaltene CoO bei gleicher Temperatur als ganz gleich befunden wurden, konnte man sich versichern, daß es keine wesentlichen Unterschiede zwischen den oben erhaltenen CoO gab.

Der Ofen ist durch Nichromdraht geheizt, seine Uniformität $\pm 1,5^\circ$ ist 15 cm lang bei der Temperatur 800°C . Die Temperatur des Ofens wurde nach der Methode von MORIGUCHI $\pm 1^\circ$ konstant automatisch reguliert und mit der Thermosäule aus Pt-PtRh gemessen, die mit den Schmelzpunkten der reinen Metalle, Zn ($419,4^\circ \text{C}$),

Sb ($630,5^{\circ}\text{C}$), Al ($658,5^{\circ}\text{C}$) und Ag ($960,5^{\circ}\text{C}$) und des Salzes NaCl (800°C) geeicht wurde.

Ausführung der Messungen

Nachdem die Apparatur zusammengesetzt und durch langandauerndes Evakuieren die im Wasser sowie in der zu untersuchenden Substanz absorbierte Luft ausgepumpt ist, werden U-Röhren, U_1 und U_2 , mit Quecksilber gefüllt. Während der Ofen danach bis zur Beobachtungstemperatur erhitzt wird, wird das Evakuieren noch fortgesetzt, um die fremden Gase, die während des Erhitzens abgegeben werden, zu entfernen, bis das Vakuum der Reaktionsgefäße unter $\frac{3}{10000}$ mm sinkt. Nachdem das Quecksilber von U_1 und U_2 abgelassen und das von U_3 gefüllt ist, wird der Hahn H_1 zugemacht. Im Falle von Reduktion wird reiner Wasserstoff in den Reaktionsraum gefüllt, der durch Elektrolyse der KOH-Lösung gewonnen und durch bei 150° erhitzten Pd-Asbest und P_2O_5 gereinigt ist. Anfangs wird der Druckunterschied, nämlich die Differenz der Quecksilberhöhe des Rohres U_3 durch Ablesung mit dem Kathetometer gemessen und nachdem der Druckunterschied unter 0,1 mm gesunken ist, wird er mit dem Differentialmanometer abgelesen. Im Fall von Oxydation wird kein Wasserstoff eingefüllt und gleich mit dem Differentialmanometer gemessen.

§ 3. Ergebnisse des Versuches

Einige Ergebnisse von dem Reaktionsvorgang des Oxydations-, sowie des Reduktionsverfahrens sind in der Fig. 2 und 3 dargestellt.

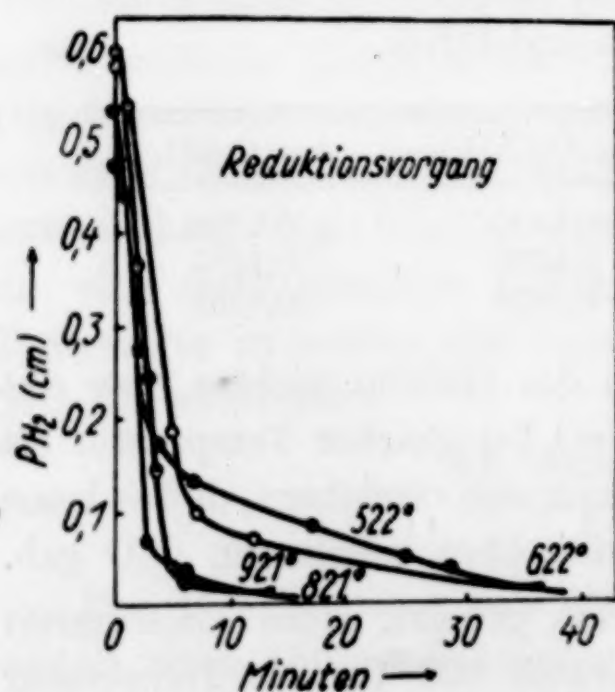


Fig. 2

Wie man in der Kurve sieht, geht die Reduktion um so schneller, je höher die Temperatur ist, und

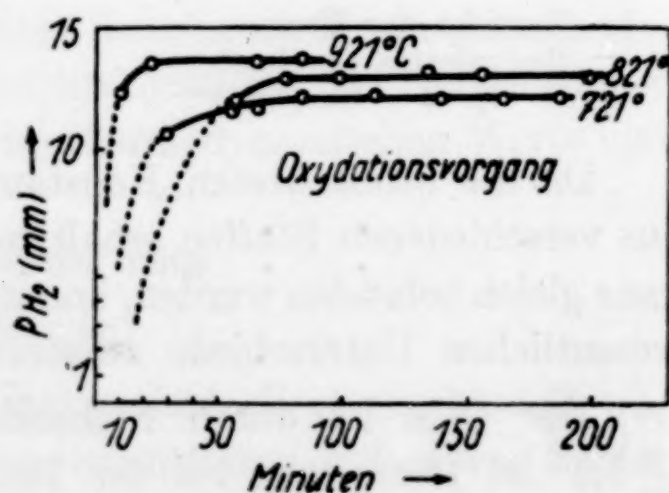


Fig. 3

vollendet sich spätestens in einer Stunde. Aber wir maßen noch eine oder zwei Stunden weiter, um das echte Gleichgewicht zu

bestätigen. Die Versuchstemperaturen waren 921°, 821°, 721°, 622°, 522° und 422°, bei der die Gleichgewichtskonstanten aus der Reduktionsseite sowie der Oxydationsseite gemessen wurden. Alle gemessenen Gleichgewichtskonstanten stimmten bei jeder Temperatur unter der Fehlergrenze sehr gut überein.

Die Ergebnisse des Versuches sind in der Tabelle 2—7 zusammengestellt, worin p_{H_2O} den Wert 4,608 mm hat, der nach unserem Apparat gemessen wurde.

Tabelle 2
Temperatur 921°

Reaktionsseite	P_{H_2} (Anfang) in cm	P_{H_2} (Ende) in cm	$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
Probe (Anfang) 0,1314 gm (46,74% Co)			
„ (Ende) 0,1162 gm (100,17% Co)			
Reduktion	0,595	0,0144	32,0
„	0,730	0,0145	31,8
„	0,555	0,0144	32,0
Probe (Anfang) 0,1397 gm (52,44% Co)			
„ (Ende) 0,1148 gm (91,47% Co)			
Oxydation	0	0,0146	31,6
Reduktion	0,805	0,0144	32,0
Oxydation	0	0,0144	32,0
„	0	0,0144	32,0
„	0	0,0144	32,0
„	0	0,0144	32,0
		0,0144 (Mittel)	32,0 (Mittel)

Tabelle 3
Temperatur 821°

Reaktionsseite	P_{H_2} (Anfang) in cm	P_{H_2} (Ende) in cm	$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
Probe (Anfang) 0,1450 gm (46,74% Co)			
„ (Ende) 0,1275 gm (99,46% Co)			
Reduktion	0,450	0,0138	33,4
Oxydation	0	0,0134	34,4
„	0	0,0138	33,4
Reduktion	0,430	0,0133	34,6
Oxydation	0	0,0133	34,6
Probe (Anfang) 0,0804 gm (46,74% Co)			
„ (Ende) 0,0705 gm (101,28% Co)			
Reduktion	0,555	0,0135	34,1
„	0,510	0,0133	34,6
Oxydation	0	0,0136	33,9
		0,0135 (Mittel)	34,1 (Mittel)

Tabelle 4

Temperatur 721°

Reaktionsseite	P _{H₂} (Anfang) in cm	P _{H₂} (Ende) in cm	$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
Probe (Anfang) 0,1765 gm (52,44% Co) „ (Ende) 0,1588 gm (91,31% Co)			
Reduktion	0,190	0,0118	39,0
Oxydation	0	0,0118	39,0
Reduktion	0,415	0,0115	40,1
Oxydation	0	0,0118	39,0
Reduktion	0,655	0,0117	39,4
Oxydation	0	0,0117	39,4
Reduktion	1,065	0,0116	39,7
Oxydation	0	0,0116	39,7
Probe (Anfang) 0,1704 gm (45,83% Co)			
Oxydation	0	0,0116	39,7
Reduktion	0,440	0,0120	38,4
„	0,325	0,0121	38,1
		0,0118 (Mittel)	39,0 (Mittel)

Tabelle 5

Temperatur 622°

Reaktionsseite	P _{H₂} (Anfang) in cm	P _{H₂} (Ende) in cm	$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
Probe (Anfang) 0,0439 gm (CoO)			
Reduktion	0,580	0,0108	42,7
„	0,500	0,0107	43,1
Oxydation	0	0,0108	42,7
„	0	0,0108	42,7
Probe (Anfang) 0,1162 gm (49,48% Co)			
Reduktion	0,260	0,0108	42,7
Oxydation	0	0,0110	41,9
Reduktion	0,065	0,0105	43,9
		0,0108 (Mittel)	42,7 (Mittel)

Tabelle 6

Temperatur 522°

Reaktionsseite	P _{H₂} (Anfang) in cm	P _{H₂} (Ende) in cm	$K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
Probe (Anfang) 0,1703 gm (52,44% Co) „ (Ende) 0,1577 gm (88,71% Co)			
Reduktion	0,530	0,0090	51,2
Oxydation	0	0,0092	50,1
„	0	0,0090	51,2
Reduktion	0,495	0,0088	52,4
Oxydation	0	0,0088	52,4
		0,0090 (Mittel)	51,2 (Mittel)

Tabelle 7
Temperatur 422°

Reaktionsseite	P _{H₂} (Anfang) in cm	P _{H₂} (Ende) in cm	K = $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
Probe (Anfang) 0,1813 gm (etwa 50% Co)			
Oxydation	0	0,0072	64,0
Reduktion	0,330	0,0074	62,3
Oxydation	0	0,0074	62,3
Reduktion	0,295	0,0072	64,0
Oxydation	0	0,0074	62,3
Reduktion	0,330	0,0072	64,0
		0,0073 (Mittel)	63,1 (Mittel)

Wenn die Probe fort dauert bis Metall reduziert wurde, dann ging die weitere Reduktion nicht vonstatten; es wurden zwei Arten solcher Proben angestellt, das erstemal bei 921° und das zweitemal beide Proben bei 821° C. Wenn aber eine solche Probe oxydiert wurde, dann ging die Reaktion weiter, und der Inhalt des CoO nimmt natürlich zu; und doch zeigte das Gleichgewicht denselben Wert wie das frühere. Mit anderen Worten, Co und CoO bilden keine feste Lösung bei höherer Temperatur als 900° C. Diese Tatsache wurde von EMMETT und SCHULTZ¹⁾ durch die röntgenographische Untersuchung bestätigt und auch von uns dadurch festgestellt, daß die durch die Oxydation erreichte Gleichgewichtskonstante über reinem Co denselben Wert hatte, wie die durch die Reduktion erreichte Gleichgewichtskonstante über reinem CoO.

Das 0,0535 gm frisch reduzierte Co wurde mehrere Stunden im Reaktionsraum bei 900° gut evakuiert, und dann vorsichtshalber 0,5 mm H₂ im Raum gefüllt und über Nacht stehen gelassen, um geringe Mengen von Oxyden zu reduzieren. Nach gutem Evakuieren wurde die Oxydation ausgeführt. Nach wiederum erfolgtem Redu-

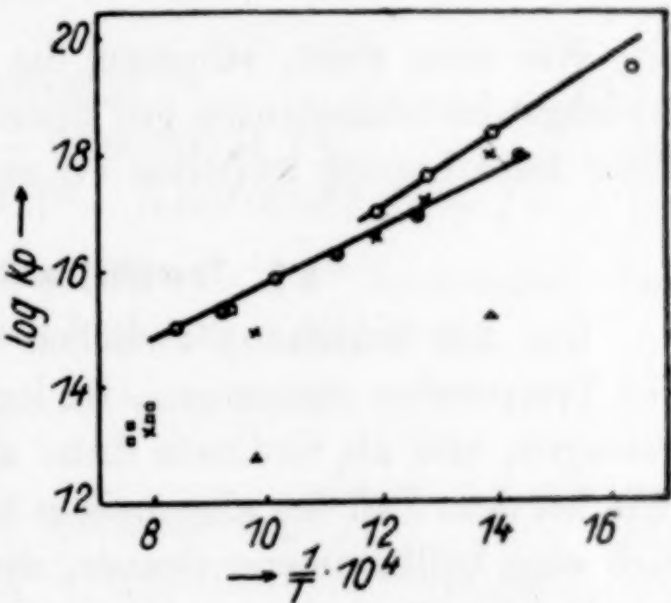


Fig. 4. □ CHAUDRON; △ WÖHLER u. BALZ;
○ EMMETT u. SCHULTZ; × WATANABE;
⊙ SHIBATA u. MORI

¹⁾ EMMETT u. SCHULTZ, l. c.

zieren wurde nochmals die Oxydation ausgeführt. Die Ergebnisse waren wie folgt:

Probe 0,0535 gm Co		Probe 0,0851 gm Co
I	II	I
$P_{H_2} = 0,142$ mm	0,143	0,144
$K = 32,5$	32,2	32,0

Das 0,1136 gm CoO wurde bei 900° gut evakuiert und über Nacht stehen gelassen, dann nochmals gut evakuiert, und der Reduktionsvorgang wurde gemessen.

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= 0,142 \text{ mm} \\ K &= 32,5 \end{aligned}$$

Wie man sieht, stimmen die zwei Arten der oben erreichten Gleichgewichtskonstanten gut überein, so daß es ganz sicher ist, daß keine feste Lösung zwischen Co und CoO sich findet.

§ 4. Thermodynamische Berechnungen

Um die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante und der Temperatur anzuzeigen, ist $\log K$ in der Fig. 3 als Abszisse eingetragen, und als Ordinate dient die reziproke absolute Temperatur. Wie bei dem Fall des allgemeinen heterogenen Gleichgewichtes, bildet sich eine vollkommene Gerade, deren Gleichung wie folgt gefunden wurde:

$$\log K = \frac{94,191}{T} + 1,0869. \quad (1)$$

Mit der Gleichung (1) wurden die Gleichgewichtskonstanten bei verschiedener Temperatur umgekehrt berechnet, deren Ergebnisse die Kolumne 5 der Tabelle 8 gibt. Mit der beobachteten Gleichgewichtskonstante können die Änderung der freien Energie und des Wärmeinhaltes für die Reaktion



berechnet werden. Setzt man die Gleichgewichtskonstante bei verschiedener Temperatur in die Gleichung

$$\Delta F^0 = -RT \ln K$$

ein, so kann man ΔF^0 bei der entsprechenden Temperatur berechnen. Es fehlen die beobachteten Data der spezifischen Wärme von CoO und Co. Nur UMINO¹⁾ hat die atomische Wärme des Co beobachtet,

¹⁾ S. UMINO, Landolt-Eg. II, 1164.

deren Wert 7,88 in dem Temperaturbereich 20—900° C ist. In bezug auf $C_{p(\text{CoO})}$ hat man keine Data, aber wir verfahren folgendermaßen. Die spezifischen Wärmen der Oxyde, die analog dem CoO sind, geben die folgenden Werte:

CuO	12,89 cal/gMol
ZnO	12,86 „
MnO	11,21 „

Nach den obigen Werten nahmen wir für CoO den Wert 12,0 cal/gMol an. Für Wasserdampf und Wasserstoff haben wir nach LEWIS und RANDALL¹⁾

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 8,81 - 0,0019 T + 0,00000222 T^2$$

$$C_{p\text{H}_2} = 6,50 + 0,0009 T.$$

Also bekommen wir

$$\Delta C_p = -1,81 - 0,0028 T + 0,00000222 T^2$$

$$\Delta H^0 = H_0 - 1,81 T - 0,0014 T^2 + 0,00000074 T^3. \quad (2)$$

$$\Delta F^0 = H_0 + 1,81 T \ln T + 0,0014 T^2 - 0,00000037 T^3 + I T. \quad (3)$$

Die Temperatur und das entsprechende ΔF^0 einsetzend, bekommen wir nach der Methode der kleinsten Quadrate

$$H_0 = +13, \quad I = -20,82.$$

Also

$$\Delta H^0 = 13 - 1,81 T - 0,0014 T^2 + 0,00000074 T^3, \quad (4)$$

$$\Delta F^0 = 13 + 1,81 T \ln T + 0,0014 T^2 - 0,00000037 T^3 - 20,82 T. \quad (5)$$

Mit der Gleichung (4) und (5) berechnen wir die Wärmetönung und die Änderung der freien Energie bei verschiedener Temperatur. Die Werte bei 298,1° sind

$$\Delta H^0_{298,1} = -631 \text{ cal} \quad (6)$$

$$\Delta F^0_{298,1} = -3004 \text{ cal} \quad (7)$$

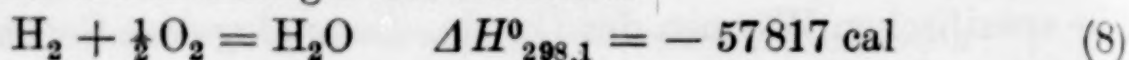
Aus der Änderung der freien Energie bei verschiedener Temperatur berechnen wir K bei entsprechender Temperatur. Die Ergebnisse sind in Kolumne 6 der Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Temp. in °C	ΔF^0 beob.	ΔF^0 ber.	K beob.	K ber. mit Gl. (1)	K ber. mit Gl. (5)
422	— 5729	— 5673	63,1	62,8	60,6
522	— 6223	— 6230	51,2	51,1	51,4
622	— 6682	— 6754	42,7	43,6	44,5
721	— 7242	— 7244	39,0	38,4	39,0
821	— 7678	— 7716	34,1	34,6	34,7
921	— 8229	— 8167	32,0	31,7	31,2

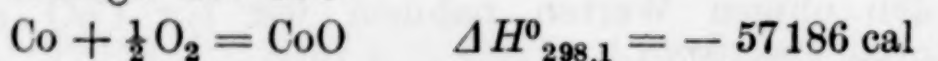
¹⁾ G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamics S. 80.

Nach LEWIS und RANDALL¹⁾ sind die Wärmetönung und die Änderung der freien Energie der Reaktion



$$\Delta F_{298,1}^0 = -54507 \text{ cal.} \quad (9)$$

Aus den obigen Werten, Gleichungen (6), (8), (7) und (9), berechnen wir die Normalwerte der Wärmetönung, sowie der Änderung der freien Energie des CoO

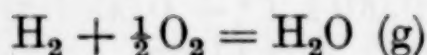


$$\Delta F_{298,1}^0 = -51503 \text{ cal.}$$

Der Wert $\Delta H_{298,1}^0 = -57186$ stimmt ganz mit dem neulich von ROTH¹⁾ direkt beobachteten Wert 57,2 kcal überein.

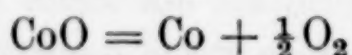
Dissoziationsdruck des CoO

Nach LEWIS und RANDALL²⁾ ist die Gleichung der freien Energie bei der Reaktion



$$\Delta F^0 = -57410 + 0,94 T \ln T + 0,00165 T^2 - 0,00000037 T^3 + 3,92 T. \quad (10)$$

Kombiniert man die Gleichungen (5) und (10), dann bekommt man die Gleichung der freien Energie bei der Reaktion



$$\Delta F^0 = 57423 + 0,87 T \ln T - 0,00025 T^2 - 24,74 T. \quad (11)$$

Wenn der Dissoziationsdruck des CoO p_{O_2} ist, dann gilt

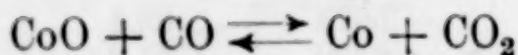
$$\Delta F^0 = -\frac{1}{2} R T \ln p_{\text{O}_2}. \quad (12)$$

Mit den Gleichungen (11) und (12) berechnen wir p_{O_2} bei verschiedener Temperatur.

Temp. °C	$2 \cdot \Delta F^0$	P_{O_2} (Atm.)	Temp. °C	$2 \cdot \Delta F^0$	P_{O_2} (Atm.)
25	103006	$3,40 \cdot 10^{-76}$	700	77876	$3,32 \cdot 10^{-18}$
400	88943	$1,38 \cdot 10^{-29}$	800	74206	$7,89 \cdot 10^{-16}$
500	85243	$8,29 \cdot 10^{-25}$	900	70542	$7,36 \cdot 10^{-14}$
600	81554	$4,00 \cdot 10^{-21}$	1000	66883	$3,36 \cdot 10^{-12}$

Wassergasgleichgewicht

WATANABE³⁾ untersuchte das Reduktionsgleichgewicht des CoO mit CO, also



und gab die folgende Gleichung der freien Energie.

¹⁾ W. A. ROTH, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 240.

²⁾ G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamics, S. 477, 485.

³⁾ M. WATANABE, l. c.

$$\Delta F^0 = -11544 + 8,06 T \log T - 0,00305 T^2 + 0,00000031 T^3 - 17,65 T. \quad (13)$$

Kombiniert man die Gleichungen (4) und (13), dann bekommt man die Gleichung der freien Energie der Reaktion



$$\Delta F^0 = 11557 - 3,892 T \log T + 0,00445 T^2 - 0,00000068 T^3 - 3,17 T. \quad (14)$$

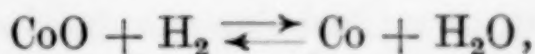
Mit der Gleichung (14) berechnen wir die Änderung der freien Energie sowie die Gleichgewichtskonstante bei verschiedener Temperatur.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle enthalten, in der die Kolumne 3 die von uns berechneten Werte gibt, die Kolumnen 4, 5 und 6 enthalten die Befunde von EASTMAN¹⁾ und seinen Mitarbeitern, und die letzte Kolumne 7 zeigt die von LEWIS und RANDALL²⁾ mit dem Werte von HABER und RICHARDT³⁾ berechneten Werte.

Temp. °C	ΔF^0	K	K'	K''	K'''	K''''
500	+ 2761,6	0,166	—	—	—	—
600	+ 1735,2	0,368	—	—	—	—
700	+ 742,8	0,681	0,882	0,862	0,86	0,581
800	— 217,8	1,107	1,294	1,280	1,24	0,892
900	— 1148,9	1,637	—	1,795	1,70	1,247
1000	— 2053,3	2,250	—	2,325	2,19	1,644

§ 5. Zusammenfassung

I. Nach der von den Verfassern erfundenen neuen Messungsmethode wurden die Reduktionsgleichgewichte



bei 921°, 821°, 721°, 622°, 522° und 422° untersucht.

Es wurde gefunden, daß gilt: für die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstante K und Temperatur

$$\log K = 494,191/T + 1,08690,$$

¹⁾ E. D. EASTMAN u. P. ROBINSON, Journ. Am. chem. Soc. **50** (1928), 1114.

²⁾ G. N. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamics, S. 575.

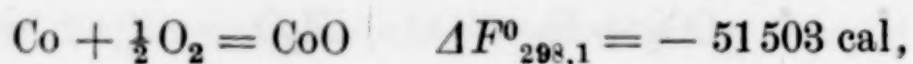
³⁾ F. HABER u. F. RICHARDT, Z. anorg. Chem. **38** (1904), 5.

für ΔF^0 und ΔH^0

$$\Delta F^0 = 13 + 1,81 T \ln T + 0,0014 T^2 - 0,00000037 T^3 - 20,82 T$$

$$\Delta H^0 = 13 - 1,81 T - 0,0014 T^2 + 0,00000074 T^3$$

und für die Reaktion



$$\Delta H^0_{298,1} = -57186 \text{ cal.}$$

II. Mit den erreichten Ergebnissen wurden die Dissoziationsdrucke des CoO und die Gleichgewichte des Wassergases bei verschiedenen Temperaturen, 400—1000° C, berechnet.

Sapporo, Hokkaido (Japan), *Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1933.

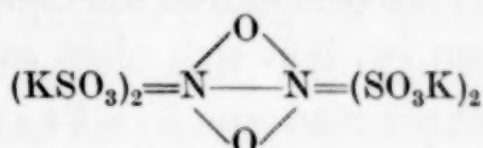
Über die Konstitution der Peroxylaminsulfosäure

Eine magnetochemische Studie

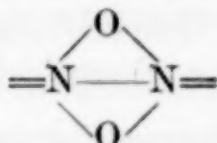
Von R. W. ASMUSSEN

Durch alkalische Oxydation des hydroxylamindisulfosauren Kaliums entsteht eine stark violettblaue Lösung, aus welcher es möglich ist, ein gelbes Salz zu isolieren, das wieder in Wasser mit violettblauer Farbe löslich ist. Die empirische Zusammensetzung der Verbindung ist $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, und dieses Salz ist das zuerst von FRÉMY beschriebene Kaliumsalz der Peroxylaminsulfosäure. Mit der Konstitution der Verbindung haben sich RASCHIG¹⁾ und HANTZSCH und SEMPLE²⁾ eingehend beschäftigt.

RASCHIG teilt dem Salz die Formel



mit 5-wertigem Stickstoff zu und sieht die Gruppe



als eine für diesen speziellen Fall konstruierte chromophore Gruppe an. Diese Strukturformel erklärt nicht den Farbenunterschied zwischen Kristall und Lösung. Ferner müßte man erwarten, daß die Verbindung bei Reduktion Hydrazin oder Derivate davon ergäbe; dies ist aber nicht der Fall (HANTZSCH und SEMPLE, l. c.). Obige Konstitution ist später von RASCHIG verlassen worden, als durch Leitfähigkeitsmessungen gezeigt worden war, daß die Verbindung nach der OSTWALD'schen Regel als Salz einer zweibasischen Säure zu deuten war (RASCHIG, l. c. 150—151). Die Peroximformel von HAGA $(\text{KSO}_3)_2=\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{N}=(\text{SO}_3\text{K})_2$, die, wie die Formel von RASCHIG, eine vierbasische Säure voraussetzt, ist deshalb auch als unwahrscheinlich anzusehen. In Übereinstimmung mit den Resultaten der Leitfähigkeitsmessungen befindet sich allein die von HANTZSCH und SEMPLE vorgeschlagene Strukturformel $\text{O}=\text{N}=(\text{SO}_3\text{K})_2$ für das gelöste Salz. HANTZSCH und SEMPLE teilen dem festen gelben

¹⁾ F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien (1924).

²⁾ A. HANTZSCH u. W. SEMPLE, Ber. 28 III (1895), 2744.

Salz die Formel $\text{O}_2\text{N}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ zu und machen darauf aufmerksam, daß der besprochene Farbenunterschied zwischen dem Salz und seiner Lösung ganz analog zu der Änderung in der Farbe ist, wenn N_2O_4 in NO_2 übergeht. Diese Auffassung der Struktur der Verbindung, als von NO_2 (bzw. N_2O_4) abgeleitet durch Substitution eines bzw. zweier Sauerstoffatome durch 2 SO_3K -Gruppen, wird nun auch von den Ergebnissen der magnetochemischen Untersuchung gestützt.

Es ist bekannt, daß N_2O_4 diamagnetisch und NO_2 paramagnetisch ist. Man muß somit erwarten, daß das feste Salz $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ sich als diamagnetisch, und die Verbindung in Lösung: $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ sich als paramagnetisch zeigen wird. Dies trifft in der Tat auch zu. Magnetische Messungen an den Kristallen zeigen, daß die Massenssuszeptibilität $\div 0,30 \cdot 10^{-6}$ ist, während Messungen an den Lösungen einen Paramagnetismus vom Betrag (im Mittel) 1,61 effektiver BOHR'scher Magnetonen ergaben, berechnet für das gelöste Salz als $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$. Die Ursache dieses Paramagnetismus ist das Vorhandensein eines nicht kompensierten (ungepaarten) Elektrons in der ON -Gruppe. Ob das effektive Elektron am Sauerstoffatom oder Stickstoffatom zu lokalisieren ist, läßt sich nicht sagen. Für ein nicht gepaartes Elektron berechnet man aus $\mu = \sqrt{4s(s+1) + l(l+1)}$ mit $l = 0$ und $s = 1/2$, daß $\mu = 1,73$ BOHR'scher Magnetonen ist. Die Annahme $l = 0$ hat zur Voraussetzung, daß die Verhältnisse hier ähnlich sind, wie in der ersten BOHR'schen Übergangsgruppe (Sc bis Cu), wo die vereinfachte Formel $\mu = \sqrt{4s(s+1)}$ mit guter Annäherung anwendbar ist. Die effektiven Elektronen sind in dieser Gruppe die von höchster Hauptquantenzahl, wodurch es verständlich ist, daß eine starke Interaktion zwischen diesen Elektronen und den Nachbaratomen möglich ist. Diese Interaktion resultiert in eine Vernichtung der l -Komponente, so daß nur das Spinnmoment von dem magnetischen Feld influert wird. In unserem Falle ist das nicht gepaarte Elektron auch als ein äußeres anzusehen; die Annahme $l = 0$ ist somit physikalisch wahrscheinlich. Der Magnetismus von NO_2 ist auch numerisch in Übereinstimmung mit dem des gelösten Salzes. Die Magnetonenanzahl für NO_2 ist nach VAN VLECK¹⁾ an-

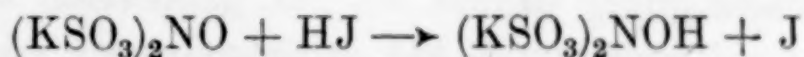
¹⁾ VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, p. 275, Oxford 1932.

Zusatz zu der Fußnote während der Korrektur: Die von VAN VLECK besprochenen Messungen von G. G. HAVENS sind in Phys. Rev. 41 (1932), 337—344 veröffentlicht worden und ergaben $\chi_{\text{NO}_2} = 0,390 \cdot \chi_{\text{O}_2}$ bei $20,2^\circ \text{C}$. Woraus sich berechnet $\mu_{\text{eff.}} = 1,75$ entsprechend dem Wert $\mu = 1,73$ für $s = 1/2$ und $l = 0$.

genähert gleich dem Wert für $s = 1/2$. Wir haben also eine sehr schlagende Analogie zwischen NO_2 und $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$ einerseits und N_2O_4 und $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ andererseits. Durch die Polymerisation entsteht in beiden Fällen aus den ungepaarten Elektronen der getrennten Molekeln ein Elektronenpaar in dem dimeren Molekül, das dann nur gepaarte Elektronen enthält und somit diamagnetisch ist.

Experimentelles

Das peroxyaminsulfosaure Kalium, das zu dieser Untersuchung verwendet wurde, war nach RASCHIG (l. c., 148—149) dargestellt unter Verwendung reiner Chemikalien. Das Salz wurde aus n-KOH umkristallisiert, mit absolutem Alkohol und Äther ausgewaschen und hatte danach die Zusammensetzung $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$. Das Salz war frei von Eisen und Mangan. Jodometrische Bestimmungen der Reinheit, die auf der Reaktion:



basiert waren, gaben einen Reinheitsgrad von 98,7%. Die Abweichung von 100,0% ist vermutlich in der Zersetzlichkeit des Salzes in saurer Lösung zu suchen. Die Analyse der zu der Messung benutzten Lösung wurde in der Weise vorgenommen, daß die abpipettierte Probe zu einer in Eis abgekühlten, konzentrierten essigsäuren Lösung von KJ gegeben wurde, danach wurde sofort titriert. Die Lösung wurde analysiert vor und nach der magnetischen Messung; die Abweichungen betrugen niemals über 1%. Die Mittelzahl wurde zu den Berechnungen verwendet. Die Konzentration ist in Gewichtsprozenten angegeben; zu ihrer Berechnung aus den Analysen ist das spezifische Gewicht notwendig. Dieses ist sehr genau bestimmt aus den Versuchsdaten der zu der magnetischen Messung verwandten Probe — es wird von dieser ein genau bekanntes Volumen gewogen —.

Für die magnetische Messung wurde die Gouy'sche Methode verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Experimentaltechnik wird in einer später erscheinenden Arbeit gegeben werden. In der Tabelle sind die Resultate der Messungen mit drei verschiedenen Präparaten I, II und III mitgeteilt. Die Bedeutung der Bezeichnungen ist folgende: χ_0 ist die Massenssuszeptibilität der Lösung, χ ist die des Salzes vermittle des WIEDEMANN'schen Gesetzes ausgerechnet, χ_m ist die molekulare Suszeptibilität des gelösten Salzes.

	Temp. abs.	%	$\chi_0 \cdot 10^6$	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_m \cdot 10^6$	$\mu_{\text{eff.}}$
I	293,7	3,40 ₄	$\div 0,54_8$	+ 4,34	1165	1,66
II	293,2	3,06 ₉	$\div 0,57_9$	+ 3,87	1040	1,56
III	290,7	3,05 ₁	$\div 0,57_3$	+ 4,11	1103	1,61

Aus χ_m ist $\mu_{\text{eff.}}$, d. h. die Anzahl effektiver BOHR'scher Magnetonen, ausgerechnet worden. $\mu_{\text{eff.}}$ ist durch die Formel:

$$\mu_{\text{eff.}} = \frac{\sqrt{3 R T \chi_m}}{L \cdot b} = 2,83 \sqrt{\chi_m \cdot T}$$

gegeben. R ist die Gaskonstante, b das BOHR'sche Magneton und L die LOSCHMIDT'sche Zahl. Die Abweichungen von dem theoretischen Wert sind nicht überraschend groß, in Anbetracht der Zersetzlichkeit der Substanz. Die experimentellen Fehler bei den magnetischen Messungen sind in diesem Fall von der Größenordnung 5%. Daß die Resultate systematisch kleiner sind als der theoretische Wert, kann möglicherweise darin begründet sein, daß man in der Lösung ein Gleichgewicht zwischen $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ und ein wenig von dem diamagnetischen $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ hat. Ferner ist vorausgesetzt, daß das CURIE'sche Gesetz gültig ist.

Schließlich soll noch folgendes erwähnt werden: Wenn man, um $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ darzustellen, $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ mit PbO_2 oxydiert, beobachtet man sehr oft die Bildung von blauen Kristallen. Diese können, wie HANTZSCH und SEMPLE gezeigt haben (l. c.), auch dargestellt werden durch Auskristallisation aus einer Lösung, die sowohl $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ als $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$ enthält. Diese blauen Kristalle sind Mischkristalle von zwei Komponenten. Die blaue Farbe stammt aus dem $\text{ON}(\text{SO}_3\text{K})_2$, das in der festen Lösung verhindert ist, zum $\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{K})_4$ zusammenzutreten. Die Mischkristalle, die 2—4% $\text{NO}(\text{SO}_3\text{K})_2$ enthielten, sind paramagnetisch. Es wurde erwartet, daß das magnetische Moment — unter Voraussetzung der Gültigkeit des WIEDEMANN'schen Gesetzes für feste Lösungen — von derselben Größe war, wie der aus der wäßrigen Lösung gefundene Wert. Es zeigte sich sehr überraschend, daß das Moment von der Größenordnung 6 BOHR'scher Magnetonen ist. Die Untersuchung der Mischkristalle wird fortgesetzt.

Dem Direktor des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. phil. J. A. CHRISTIANSEN, danke ich für die Anregung zu den magnetischen Untersuchungen und für sein reges Interesse an meiner Arbeit.

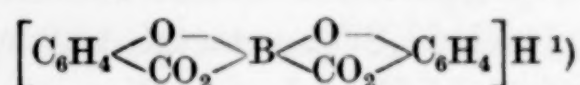
Kopenhagen, Chemisches Laboratorium A der Königlichen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1933.

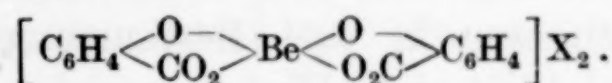
Über Salicylberyllate und Berylliumsalicylat

Von R. W. ASMUSSEN und E. RANCKE MADSEN

Es ist bekannt, daß Beryllium wegen seines kleinen Atomvolumens von seinen Homologen sehr abweicht. Zum Beispiel äußert sich diese Verschiedenheit in seiner großen Komplexbildungsfähigkeit; namentlich ist die Tendenz zur Bildung von innerkomplexen Verbindungen sehr ausgesprochen. Die Koordinationszahl ist vier, und in dieser Beziehung ist Be seinem Nachbar B ähnlich. In Analogie zu der Borsalicylsäure von BOESEKEN:



existieren auch Salicylberyllate von der Strukturformel



Die Verbindungen mit $\text{X} = \text{Na}$, K , NH_4 und $\text{Ba}/2$ sind von ROSENHEIM und LEHMANN²⁾ beschrieben worden. Wir haben versucht, die freie Säure darzustellen, um sie in optisch aktive Komponenten zu spalten. Die Reindarstellung der Säure ist uns nicht gelungen, wir haben stets Produkte mit variierenden Salicylsäuremengen erhalten. Während der Untersuchung haben wir verschiedene Beobachtungen gemacht, über die in dem Folgenden berichtet wird.

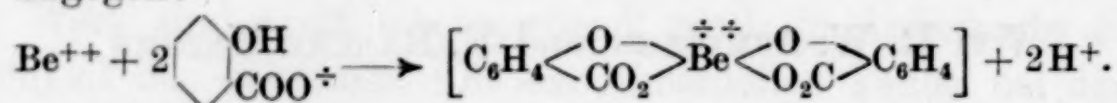
Wir haben als Ausgangssubstanz $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gebraucht. BeCO_3 und $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ des Handels wurden über das basische Berylliumacetat $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ gereinigt. Das $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ hatte, nach Sublimation im Stickstoffstrom, den korrigierten Schmelzpunkt 286° (GMELIN-KRAUT $283\text{--}284^\circ$ und BILTZ 289°). Die Essigsäure wurde mit H_2SO_4 abdestilliert und das durch Eindampfen gewonnene BeSO_4 wurde aus Wasser umkristallisiert. Das Salz wurde im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Als es sich aber zeigte, daß das so getrocknete Salz $\text{BeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ war (H_2O gef. $25,50\%$, ber. $25,54\%$), wurde es wieder aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkristallisiert und nun

¹⁾ J. BOESEKEN, Königl. Akad. Wetensch. 27 (1924), 174.

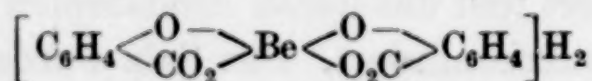
²⁾ A. ROSENHEIM u. F. LEHMANN, Lieb. Ann. 440 (1924), 161.

an der Luft getrocknet. Das Salz hatte dann die Zusammensetzung $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Wenn man eine BeSO_4 -Lösung mit Natriumsalicylatlösung versetzt, entsteht eine Lösung von saurer Reaktion, aus welcher das Beryllium durch Kochen mit Ammoniakwasser nicht gefällt wird. In dieser Lösung ist wahrscheinlich eine komplexe Berylliumsalicylsäure zugegen:



Die komplexe Säure ist titrierbar, wenn man die Lösung mit einem kleinen Überschuß von Na-Salicylat versetzt und Phenolphthalein als Indikator verwendet. Nach dem obigen Schema sollen für jedes Grammion Be^{++} zwei äquivalente Säuren freigemacht werden; dies wurde auch bei den Titrierungen gefunden. Es wurde eine m/10-Na-Salicylatlösung und eine genau m/20- BeSO_4 -Lösung dargestellt. Es wurde ausgekochtes Wasser verwendet, und die BeSO_4 -Lösung war mit so viel H_2SO_4 versetzt worden, daß die Säurenormalität 0,0040 war. 15,01 cm³ von dieser Lösung wurden mit 20 cm³ der Salicylatlösung versetzt und mit 0,1004 n-NaOH titriert. Der Basenverbrauch war in drei Bestimmungen: 15,62, 15,65, 15,64 cm³, im Mittel 15,64 cm³. Hieraus berechnet sich für die Anzahl pro Grammion Be^{++} freigemachter Säureäquivalente 2,012. Mit 16,0 cm³ der Na-Salicylatlösung wurde 2,000 gefunden. Die Versuche wurden wiederholt mit der Abänderung, daß die Lösung 5 Minuten gekocht und dann warm titriert wurde; wir fanden dann 2,005. Der Indikatorumschlag war scharf. Diese Methode kann in speziellen Fällen zu azidimetrischen Bestimmungen von Beryllium benützt werden. Wir machen noch darauf aufmerksam, daß Na-Salicylat und BeSO_4 in ungefähr äquivalenten Mengen zugegen waren, daß Salicylsäure mit Phenolphthalein als Indikator einbasisch titriert wird (der kleine Na-Salicylatüberschuß wird also nicht mit titriert) und daß die Lösung während und nach der Titration klar verblieb. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung der Säure



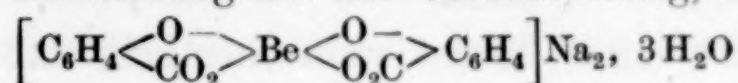
ist. Diese Auffassung wird nun auch dadurch gestützt, daß es möglich ist, Salze dieser Säure darzustellen. 1,77 g = $\frac{1}{100}$ Mol $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 25 cm³ Wasser gelöst und mit einer Lösung von 3,27 g = $\frac{2}{100}$ Mol Na-Salicylat in 25 cm³ Wasser versetzt. Nach Zusatz von Phenolphthalein wurde mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ titriert.

Nach Absaugen des BaSO_4 wurde die Lösung im Vakuum eingedampft. Wir erhielten 3,5 g einer weißen, sehr wasseranziehenden Substanz. Die so getrocknete Verbindung nimmt auf der Waage stets an Gewicht zu. Wenn wir sie dagegen über 73% H_2SO_4 trockneten, erhielten wir ein Salz, das dies nicht tut. Wir sehen die erste Verbindung als Natriumdisalicylberyllat an und die zweite als das Trihydrat dieses Salzes. Das Hydrat wurde analysiert durch Mikroelementaranalyse nach PREGL.¹⁾

Analyse:

Ber.:	3,70% H	40,93% C	34,38% Asche
Gef.:	3,76% „	38,43% „	36,14% „

Die Asche ist 1,76% zu groß entsprechend einer unverbrannten Menge C. Die Berechnung hat zur Voraussetzung, daß die Substanz

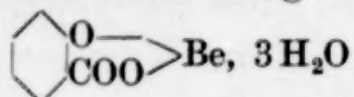


ist, und daß die Asche $\text{BeO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ist. Es wurden ferner 0,3850 g von dem über konzentrierter H_2SO_4 getrockneten Salz im Vakuum über 73% H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt, was dann 0,4431 g wog. Die Zunahme ist 15,09%. Jedes Mol H_2O ergibt, auf das Anhydrid bezogen, einen Zuwachs von 5,5%. Die Zunahme entspricht $2\frac{1}{2}$ —3 Mol H_2O . Das Salz ist also wahrscheinlich das angegebene Trihydrat, dasselbe, was ROSENHEIM und LEHMANN (l. c.) durch Lösen von BeO in Na-Salicylatlösung dargestellt haben.

Wir haben versucht, die Säure zu isolieren durch Extraktion mit Äther und CHCl_3 , aber alle Versuche gaben Salicylsäure, was durch Analysen und Schmelzpunktbestimmung sichergestellt wurde. Endlich versuchten wir, die Säure aus gemischten konzentrierten Lösungen von BeSO_4 und Na-Salicylat zu fällen. Die Konzentration wurde so gewählt, daß das Na_2SO_4 nicht gefällt werden konnte. 2,13 g $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wurde in 8 cm³ H_2O gelöst und mit einer Lösung von 3,84 g Na-Salicylat in 4 cm³ H_2O versetzt. Die Mischung wurde für eine Stunde sich selbst überlassen, wonach die ausgeschiedenen Kristalle auf Glasfiliertiegel abgesaugt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen wurden. Sie wogen 4,37 g, schmolzen nicht — jedenfalls nur teilweise an einzelnen Stellen — aber zersetzten sich bei etwa 300° unter Gelbfärbung. Die Substanz enthielt Be, aber nicht Na, kann also nur aus Be, C, O und H zusammengesetzt sein. Die Substanz ist in Wasser löslich mit saurer Reaktion. Sie wurde mit NaOH ohne Na-Salicylatzusatz titriert und das berechnete

¹⁾ Die Rohrfüllung nach H. TER MEULEN mit MnO_2 .

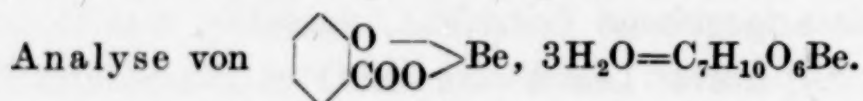
Äquivalentgewicht war von der Größenordnung 155; für die vermutete Säure ist die Zahl 142. Die Zahlen waren aber sehr variierend. Wir versuchten dann die Substanz aus Wasser umzukristallisieren. Die gesamte Ausbeute einer Präparation (4,4 g) wurde aus 30 cm³ kochendem Wasser umkristallisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle wogen am Glasfiliertiegel 1,34 g und waren Salicylsäure. (Die Größenordnung entsprach der Hälfte des verwendeten Na-Salicylats.) Aus der Mutterlauge kristallisierten im Laufe von 7 Tagen 1,3 g (nach Trocknen an der Luft) sehr schöne weiße Kristalle. Diese Substanz wurde durch Mikroelementaranalyse nach PREGL analysiert und es zeigte sich, daß ihre Zusammensetzung der Formel



entspricht. Es ist somit höchst wahrscheinlich, daß die oben besprochene vermutete Säure durch Umkristallisation aus kochendem Wasser in Salicylsäure und dieses Berylliumsalicylat nach dem Schema



zerfällt. In kaltem Wasser ist die Säure ohne Zersetzung löslich, wie die Äquivalentbestimmungen wenigstens andeuten.



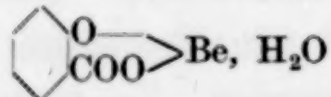
1. Bestimmung von Be (diese wurde vorgenommen mit einer größeren Menge als bei den Elementaranalysen, weil diese Be-Werte gaben, die nicht gut waren).

Aus $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6\text{Be}$ Ber.: 4,53% Be. Gef.: 4,60% Be

2. Mikroelementaranalyse.

Ber.:	5,06% H	42,19% C	4,53% Be
Gef.:	4,83% „	42,05% „	4,99% „
Gef.:	5,17% H	42,02% C	5,11% Be

Das Präparat wurde danach bei 103° getrocknet und für die Analysen über H_2SO_4 aufbewahrt. Es hatte dann die Zusammensetzung

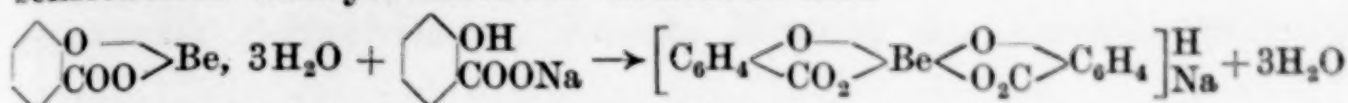


Analyse von Monohydrat = $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{Be}.$

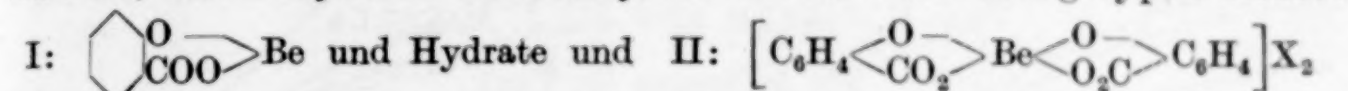
Ber.:	3,71% H	51,51% C	5,53% Be
Gef.:	4,08% „	51,59% „	5,51% „
Gef.:	3,94% H	51,63% C	5,74% Be

Das Monohydrat kann völlig entwässert werden durch Trocknen bei 173°. Das Anhydrid nimmt beim Liegen an der Luft wieder 1 Mol Wasser auf.

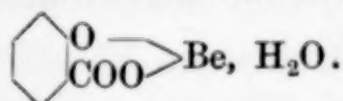
Endlich bemerken wir, daß die Hydrate mittels der oben beschriebenen Salicylatmethode titrierbar sind



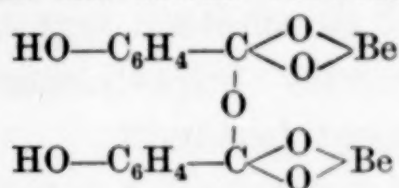
Das Molekulargewicht des Trihydrats ist 199, während der gefundene Basenverbrauch 197 entspricht. Es scheint also sichergestellt zu sein, daß Beryllium mit Salicylsäure zwei Verbindungstypen bildet:



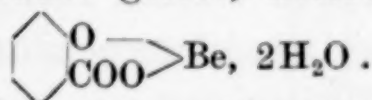
die in naher Beziehung zueinander stehen. Sie können durch die obigen Methoden dargestellt werden. Ferner kann Typus I durch Lösen von BeO in Salicylsäure dargestellt werden, wie JONES, HAMER, DAVIES und BURY¹⁾ gezeigt haben. Typus II wird dargestellt durch Lösen von BeO in X-Salicylatlösung nach ROSENHEIM und LEHMANN (l. c.). Das von GLASSMANN²⁾ beschriebene Be-Salicylat ist wahrscheinlich identisch mit unserem



GLASSMANN schreibt ihm die etwas verwickelte Formel



zu. GLASSMANN gibt nur eine BeO-Bestimmung an, welche in % Be umgerechnet 5,93% Be liefert. Wir fanden in unserem Falle 5,51%. Diese Auffassung wird auch dadurch gestützt, daß GLASSMANN'S Verbindung durch Lösen von BeCO₃ in Salicylsäure dargestellt wurde. BeO, in Salicylsäure gelöst, liefert nach JONES usw (l. c.)



Es ist am wahrscheinlichsten, daß beide Präparationen zu derselben Verbindung führen.

Herrn Professor J. A. CHRISTIANSEN, der uns diese Untersuchung vorgeschlagen hat, danken wir für sein förderndes Interesse am Gang dieser Arbeit.

¹⁾ F. E. JONES, W. HAMER, DAVIES u. C. BURY, Journ. of physical. Chem. 34 (1930), 563. Diese Abhandlung ist uns erst nach Abschluß dieser Arbeit in die Hände gekommen.

²⁾ B. GLASSMANN, Ber. 1 (1908), 33.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium A der Königlichen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1933.

Schwefelsäurebeständige Bleilegierungen

Von B. GARRE und H. J. MIKULLA

Mit 5 Figuren im Text

Die charakteristische und für die chemische Industrie überaus wichtige Eigenschaft des reinen Bleies besteht in seiner Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure. Der größte Teil der bisher bekannten Bleilegierungen sind zwar gegen verdünnte Säuren beständiger als reines Blei, versagen aber gegenüber heißer konzentrierter Schwefelsäure.

Die größere Beständigkeit der Bleilegierungen gegen verdünnte Säuren beruht darauf, daß sich Schichten auf der Legierung bilden, die das Metall vor der angreifenden Flüssigkeit schützen. In konzentrierter kalter Schwefelsäure bildet sich ein fest anhaftender Bleisulfatüberzug, der desto besser zu schützen vermag, je reiner das Blei ist.

In heißer konzentrierter Schwefelsäure dagegen sind solche schützenden Schichten nicht beständig.

Es wäre denkbar, Blei dadurch edler zu machen, daß man ihm edlere Metalle zulegiert. Aber alle praktisch in Frage kommenden edleren Metalle bilden mit Blei keine Mischkristalle. Durch Bildung von Eutektika aber wird die Auflösungsgeschwindigkeit beim Zusatz von edleren Metallen erhöht, da die Bildung von Lokalelementen begünstigt wird.

Mit Silberlegierungen aber vermag Blei Mischkristalle zu bilden.¹⁾ Wegen des Fortfalles der Lokalelementbildung ist es von Interesse, das Verhalten solcher Bleilegierungen gegen Reagenzien nachzuprüfen.²⁾

Versuchsbedingungen

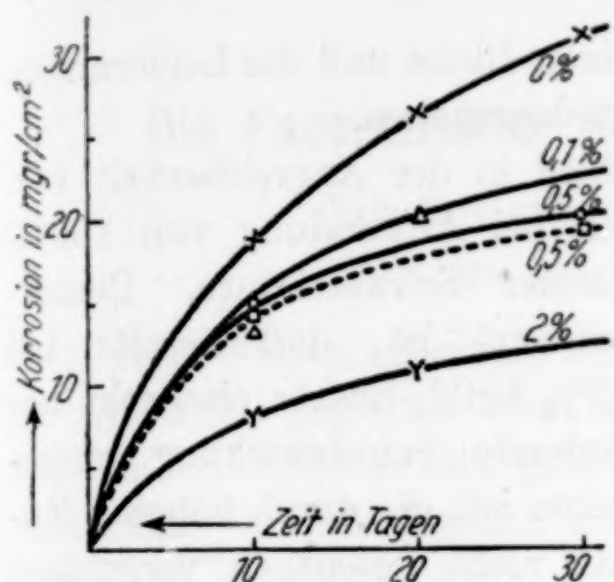
Silber und Cadmium wurden im Verhältnis 1:4 zusammengeschmolzen, der Bleischmelze in verschiedenen Prozentgehalten zugesetzt und in Kokillen der Abmessungen 9 · 10 · 140 mm gegossen. Die Gußstücke wurden um 50% heruntergewalzt und zu Stücken von etwa 29 · 4 · 2,5 mm zurechtgefeilt. Die Lösungsversuche wurden in Gefäßen von 1 Liter ausgeführt, die Probestücke lagen auf zwei dünn ausgezogenen Glasbügeln.

¹⁾ B. GARRE u. F. VOLLMERT, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 77—80.

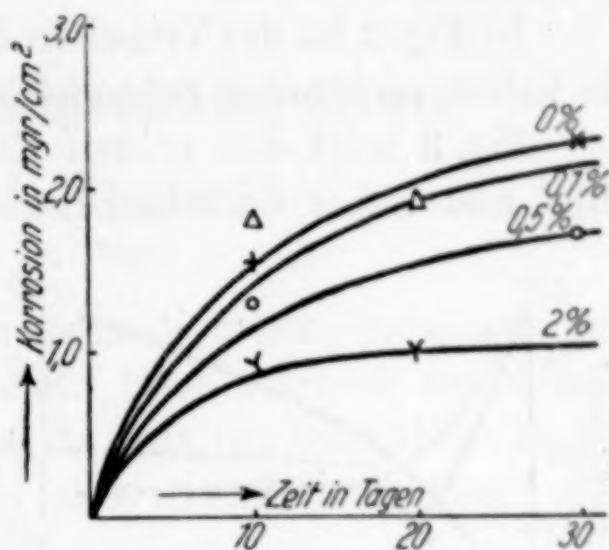
²⁾ Über weitere andere metallische Verbindungen, die ebenfalls mit Blei Mischkristalle bilden, wird in Kürze berichtet.

Ergebnisse

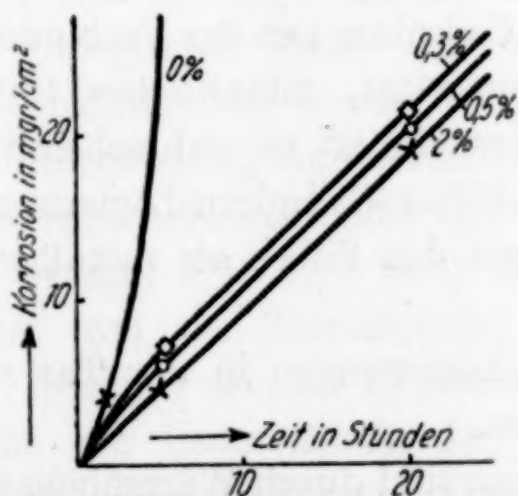
Fig. 1 zeigt das Verhalten solcher Legierungen in kalter konzentrierter Schwefelsäure. Zwecks Messung des Gewichtsverlustes



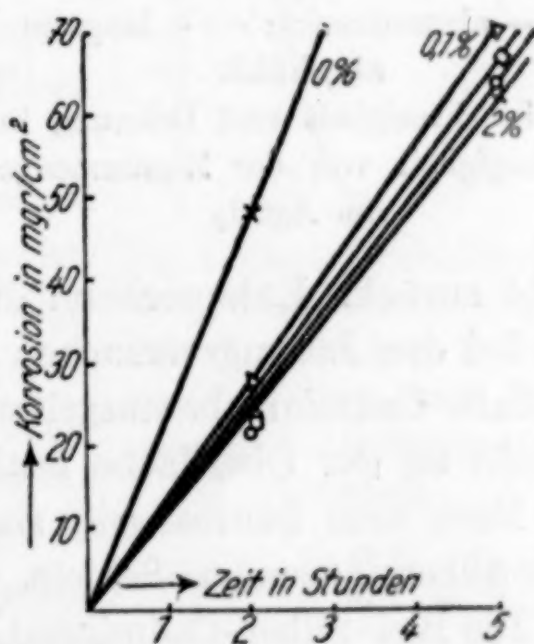
— abgeschreckt von 200° C
 --- langsam abgekühlt; × reines Blei
 △ 0,1 % AgCd₄; ○ 0,5 % AgCd₄ (abgeschr.)
 □ 0,5 % AgCd₄; Y 2,0 % AgCd₄
 Fig. 1. Pb-AgCd₄. Korrosionsverlust
 in Abhängigkeit von der Zeit
 in konz. H₂SO₄ von 15° C



— abgeschreckt von 200° C
 × reines Blei; △ 0,1 % AgCd₄
 ○ 0,5 % AgCd₄; Y 2,0 % AgCd₄
 Fig. 2. Pb-AgCd₄. Korrosionsverlust
 in Abhängigkeit von der Zeit
 in 10% iger H₂SO₄



× reines Blei; □ 0,3 % AgCd₄
 ○ 0,5 % AgCd₄; Y 2,0 % AgCd₄
 Fig. 3. Korrosionsverlust in Ab-
 hängigkeit von der Zeit, in konz.
 H₂SO₄ von 100° C



× reines Blei; △ 0,1 % AgCd₄
 □ 0,3 % AgCd₄; ○ 0,5 % AgCd₄
 Y 2,0 % AgCd₄
 Fig. 4. Korrosionsverlust in Ab-
 hängigkeit von der Zeit, in konz.
 H₂SO₄ von 200° C

wurden die gebildeten Schichten vor dem Wägen mit ammoniakalischer Weinsäurelösung und Wasser entfernt. Zum Vergleich wurde

reines Blei (Merck 99,90% Pb) geprüft. Die untersuchten Legierungen verhalten sich durchgängig besser als reines Blei. Nach Ablösen der Oberflächenschicht wurde eine silberglänzende Schicht auf den Legierungen sichtbar.

In Fig. 2 ist das Verhalten des reinen Bleies und der Legierungen in kalter verdünnter Schwefelsäure wiedergegeben.

Fig. 3 zeigt den großen Unterschied in der Angreifbarkeit von Blei und Silber-Cadmium-Legierungen bei Anwendung von 100°C

warmer Schwefelsäure. Bemerkenswert ist, daß bereits bei 0,1% AgCd_4 -Zusatz eine sehr bedeutende Schutzwirkung eingetreten ist, die durch höheren Zusatz nicht wesentlich vergrößert wird.

Auch bei 200°C heißer Schwefelsäure ist eine deutlich geringere Angreifbarkeit der Legierungen festzustellen, wie Fig. 4 zeigt.

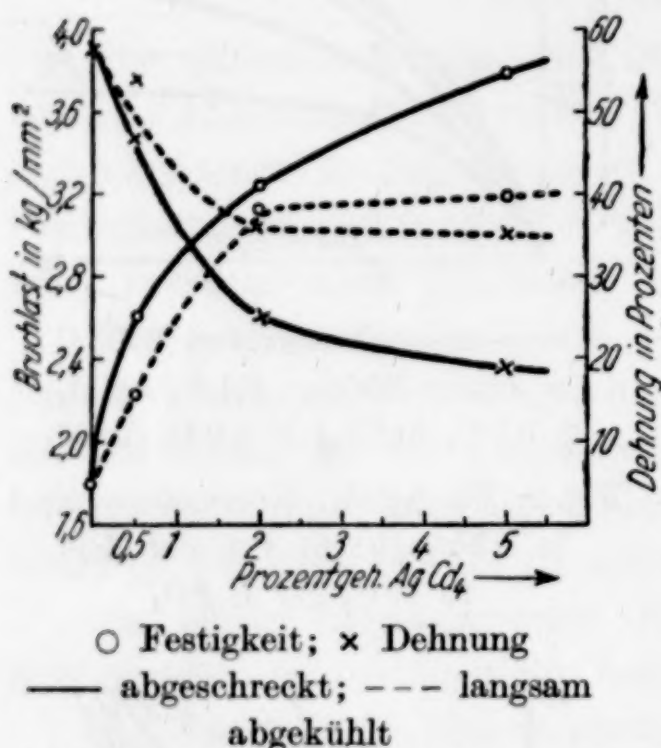


Fig. 5. Festigkeit und Dehnung in Abhängigkeit von der Zusatzmenge von AgCd_4

bleibt zurück. Entsprechend diesem Versuche ist es wahrscheinlich, daß bei den Lösungsversuchen an Blei-Silber-Cadmium-Legierungen ebenfalls Cadmium herausgelöst wird und das Silber als metallische Schicht an der Oberfläche festhaftet.

Nach dem Säureangriff sind diese Legierungen in der Tat mit einer silberglänzenden Schicht überzogen.

Die Blei-Silber-Cadmium-Legierungen sind durch Wärmebehandlung (Abschrecken von 200°C und Lagernlassen) härtbar. (Fig. 5.) Eine wesentliche Beeinflussung der Auflösungsgeschwindigkeit konnte durch die Härtung nicht festgestellt werden.

Der Helmholtzgesellschaft danken wir für Bereitstellung von Mitteln.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1933.

Die Faserstruktur des kaltgewalzten Eisens

Von B. GARRE und A. WALSDORFF

Mit einer Figur im Text

Durch Walzen unterhalb der Rekristallisationstemperatur werden die Kristallite geglähter Metalle gelängt. Nach starkem Auswalzen sind die Kristallite so sehr gelängt, daß im geätzten Schliffbilde lange annähernd parallele Streifen zu sehen sind, die „Faserstruktur“ der Metalle ist erreicht.

Es liegt nahe anzunehmen, daß eine solche Faserstruktur in Richtung der Fasern eine höhere Zugfestigkeit besitzt als senkrecht dazu. Denn auch die faserförmig aufgebauten Pflanzen und tierische Gewebe zeigen diese Eigenschaft.

Durch folgende Versuche wird bewiesen, daß die von der Faserstruktur zu erwartenden Eigenschaften beim kaltgewalzten Eisen nicht durchgängig vorhanden ist.

Unlegiertes Eisen mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt wurde 30% kaltgewalzt. In Walzrichtung und senkrecht dazu wurden Stäbe herausgeschnitten (Abmessungen: $l = 50$ mm, $F = 12.5$ mm) bei 250° C gealtert und der Zerreißprobe unterworfen.

In Fig. 1 sind als Ergebnisse dieser Versuche die Unterschiede der Zerreißfestigkeiten in Walzrichtung und senkrecht dazu aufgetragen.¹⁾ Die Unterschiede der Festigkeiten sind auf die Festigkeit in der Längsrichtung bezogen, da die Prüfung in Längsrichtung die normale Prüfungsart darstellt. Es ist also:

$$\Delta \sigma_B = \frac{\sigma_q - \sigma_l}{\sigma_l} \cdot 100.$$

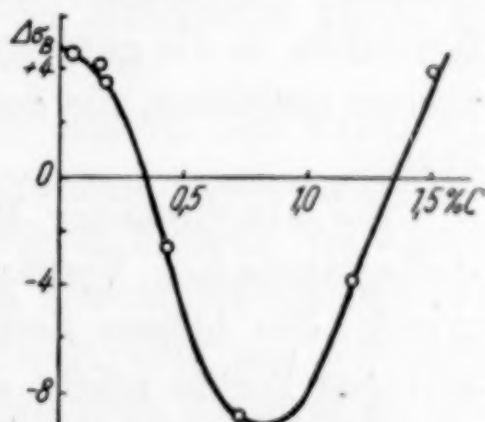


Fig. 1. Festigkeitsunterschied 30 % kaltgewalzter und bei 250° C gealterter C-Stähle zwischen Quer- und Walzrichtung in Abhängigkeit vom C-Gehalt

$$\Delta \sigma_B = \frac{\sigma_q - \sigma_l}{\sigma_l} \cdot 100 \%$$

¹⁾ Ausführlichere Ergebnisse sind in der Kalt-Walz-Welt Nr. 5, 1933 (MARTIN BÖRNER, Halle) im Druck.

Wider Erwarten haben die kaltgewalzten C-armen Stähle in Walzrichtung eine kleinere Zerreißfestigkeit als senkrecht dazu. Der Unterschied der Festigkeiten fällt mit steigendem C-Gehalt allmählich. Bei mehr als etwa 0,35% C überwiegt die Festigkeit in Walzrichtung. Nach Überschreiten eines Höchstpunktes nimmt dieser Unterschied wieder ab, bis bei mehr als etwa 1,35% C wiederum die Festigkeit senkrecht zur Walzrichtung größer ist.

Diese unerwarteten Ergebnisse scheinen durch Vorgänge in den Ferritkristalliten hervorgerufen zu werden. C-armes Eisen besteht bei weniger als 0,4% C überwiegend aus Ferrit.

Beim Kaltwalzen gleiten diese Kristallite auf bestimmten Gleitebenen. Beim Zerreißen dieser kaltgewalzten Stähle in Walzrichtung geht die plastische Verformung bis zum Bruch auf etwa denselben Gleitebenen wie beim Walzen vor sich. Beim Zerreißen von Stählen dagegen, die senkrecht zur Walzrichtung herausgeschnitten werden, können die Ferritkristallite nicht auf den bereits beim Walzen gebildeten Gleitebenen weitergleiten. Es müssen sich vielmehr die Kristallite in die günstigste Lage drehen, es müssen sich neue Gleitebenen ausbilden, die dem nunmehrigen Kraftangriff am günstigsten liegen.

Bei abnehmender Menge der Ferritkristallite treten diese kristallographischen Vorgänge im Ferrit immer mehr in den Hintergrund. Die höhere Zerreißfestigkeit der „Faserstruktur“ des feinkörnigen Perlits macht sich immer mehr bemerkbar.

Bei hoch C-haltigen, wenig formveränderungsfähigen Stählen scheinen Querrisse, die infolge zu starker plastischer Verformung sich ausbilden, die Festigkeit in Walzrichtung zu beeinträchtigen.

Zusammenfassung

Im Gegensatz zu bisherigen Annahmen hat kaltgewalztes Eisen bei niedrigem C-Gehalt in Faserrichtung geringere Zerreißfestigkeit als senkrecht dazu. Hochgekohltes Eisen verhält sich ebenso. Eisen mit mittlerem C-Gehalt hat in Faserrichtung höhere Zerreißfestigkeit als senkrecht dazu.

Der Helmholtzgesellschaft danken wir für Bereitstellung von Mitteln.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. März 1933.

Potentiometrische Bestimmungen in alkalischer Lösung

Bestimmung von Chromat und gleichzeitige Bestimmung von Chromat und Ferricyanid

VON CARLOS DEL FRESNO UND EDMUNDO MAILOT

Mit 2 Figuren im Text

Die potentiometrische Bestimmung von Chromat in neutraler oder saurer Lösung ist von mehreren Forschern studiert worden.¹⁾ Manche Methoden gründen sich auf die reduzierende Wirkung verschiedener Reduktionsmittel auf Dichromat in saurer Lösung, andere auf Niederschlagung durch Silber- und Merkursalze. Aber bis jetzt ist nicht versucht worden, die Reduktion im alkalischen Mittel zu realisieren.

In einer früheren Arbeit des einen von uns (C. DEL FRESNO)²⁾ hatte man die Möglichkeit der potentiometrischen Bestimmung des 4-wertigen Vanadiums mittels Kaliumferricyanidlösung im alkalischen Mittel studiert, mit guten Resultaten sowohl hinsichtlich der direkten wie der umgekehrten Titration (Ferricyanid mit Vanadylsulfat). Es war damals entschieden, die Möglichkeit der direkten Anwendung von Vanadylsulfatlösung als Titrierflüssigkeit bei Reduktionen im alkalischen Mittel allgemein zu studieren, und jetzt soll über die Bestimmung von Chromat und die gleichzeitige Bestimmung von Ferricyanid berichtet werden.

Die Vanadylsulfatlösung ist sehr haltbar in Gegenwart von Luftsauerstoff, aber in alkalischer Lösung ist das 4-wertige Vanadium sehr oxydabel, weshalb man im Stickstoffstrom arbeiten muß. Der

¹⁾ C. MAYR u. G. BURGER, Chem. Zbl. 1930, I, 865; II, 2285; E. ZINTL u. P. ZAIMIS, Z. angew. Chem. 40 (1927), 1286; 41 (1928), 543; W. S. HENDRIXSON u. L. M. VERBECK, Journ. Am. chem. Soc. 44 (1922), 2382; J. C. HOSTETTER u. H. S. ROBERTS, Journ. Am. chem. Soc. 41 (1919), 1337; K. SOMEYA, Science Reports of Tohoku Imp. Univers. Ser. I, 16 (1927), 303; Z. anorg. u. allg. Chem. 159 (1926), 158; M. H. FLEYSHER, Journ. Am. chem. Soc. 46 (1924), 2725; E. MÜLLER u. W. STEIN, Z. Elektrochem. 36 (1930), 382; G. L. KELLEY u. J. B. CONANT, Journ. Ind. Eng. Chem. 8 (1916), 719; J. HILDEBRAND, Journ. Am. chem. Soc. 35 (1913), 847 u. a.

²⁾ C. DEL FRESNO u. L. VALDÉS, Z. anorg. u. allg. Chem. 183 (1929), 251.

Stickstoff wurde aus einer Bombe entnommen, er mußte ein Rohr aus schwerschmelzendem Glas mit rotglühendem Kupfer passieren und noch mit alkalischen Pyrogallol- und Hydrosulfitlösungen gewaschen werden, um ihn von etwaigem Sauerstoff (etwa 2%) zu befreien.

Die zu titrierende Lösung befand sich in einem Kolben mit breitem Mund, welchen ein 7mal durchbohrter Gummistopfen abschloß. Durch denselben gingen Rohre für den Stickstoffein- und -ausgang, ein Rührer mit Quecksilberschluß, ein Hahntrichter für das Zufügen von Flüssigkeiten, ein Thermometer, die Bürettespitze und ein mit gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllter Heber, um die Verbindung mit der Normalkalomelektrode zu ermöglichen. Durch das Stickstoffeingangsrohr ging auch ein Platindraht (Indikatorelektrode). Der Kolben konnte auf einem Wasserbad bis zu der gewünschten Temperatur erhitzt werden.

Die Vanadylsulfatlösung, die wir stets als Titrierflüssigkeit benutzt haben, wurde vom KAHLBAUM'schen Ammonium-Metavanadat ausgehend bereitet, wie schon früher beschrieben wurde.¹⁾

Für die Potentialmessungen wurde die Kompensationsmethode mit dem OSTWALD'schen Dekadenrheostat und dem Kapillarelektrometer als Nullinstrument und als Vergleichselektrode eine Normalkalomelektrode benutzt.

Titrationen von Chromat

Wir haben uns eine 0,1 n-Kaliumdichromatlösung hergestellt durch Wägung von 4,9033 g umkristallisierten MERCK'schen Salzes puriss. crist. pro analysi, welche bis zum Liter mit destilliertem Wasser verdünnt wurde. Diese Lösung wurde mit einer 0,0977 n-KMnO₄-Lösung — welche potentiometrisch gegen Na₂C₂O₄²⁾ eingestellt war — verglichen, indem beide auf saure KJ-Lösung wirken gelassen wurden und das freie Jod mit 0,1 n-Na₂S₂O₃ titriert wurde. Auf diese Weise und in Beziehung auf Dichromat wurde der Permanganatfaktor zu 0,0977 übereinstimmend gefunden.

Die Vanadylsulfatlösung wurde mit der Permanganatlösung potentiometrisch titriert.³⁾ 50 cm³ Vanadylsulfatlösung verbrauchten 50 cm³ KMnO₄. Die VanadylLösung war dann auch 0,0977 n.

Die Resultate einiger Versuche sind in Tabelle 1 und in Fig. 1 numerisch und graphisch dargestellt.

¹⁾ C. DEL FRESNO u. L. VALDÉS, l. c.

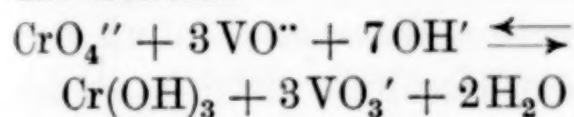
²⁾ C. DEL FRESNO, Z. Elektrochem. **31** (1925), 199.

³⁾ ERICH MÜLLER u. H. JUST, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 155.

Tabelle 1

Ver- such Nr.	t°	Kurve Fig. 1	Zusammensetzung in cm ³ der zu titrierenden Lösung			0,0977 n-VOSO ₄		% Fehler
			0,1 n- Cr ₂ O ₇ K ₂	50%ig. NaOH	H ₂ O	Aus- gegeben	Theore- tisch aus- zugeben	
1	70	(a)	20	100	40	20,45	20,47	- 0,1
2	70	(b)	20	70	70	20,45	20,47	- 0,1
3	70	(c)	20	50	90	20,45	20,47	- 0,1
4	70	(d)	20	20	120	21,05	20,47	+ 2,9
5	50		20	70	70	20,55	20,47	+ 0,4
6	30		20	70	70	20,75	20,47	+ 1,4
7	16		20	70	70	20,87	20,47	+ 2,0
8	70		10	70	80	10,25	10,23	+ 0,2
9	70		10	50	100	10,25	10,23	+ 0,2
10	50		15	85	60	15,40	15,35	+ 0,3

Die Reaktion kann durch das Schema



dargestellt werden. Die Teilvorgänge sind (wenn wir durch e das Elektron repräsentieren):

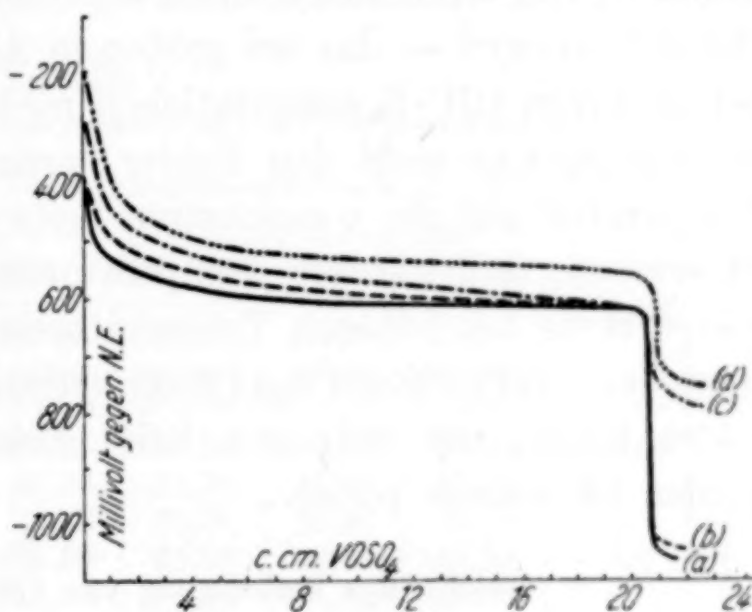
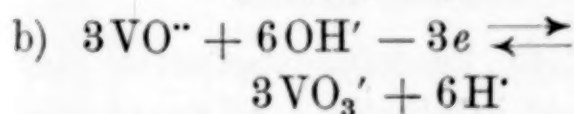
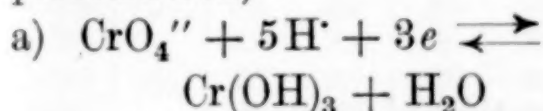
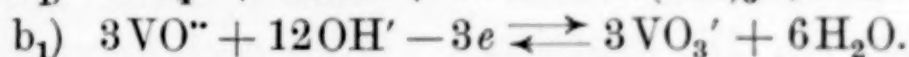
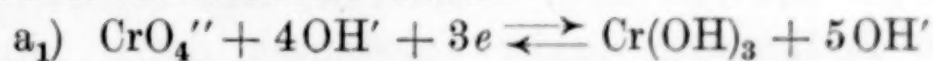


Fig. 1

oder, wenn wir statt der Wasserstoffionenkonzentration die des OH-Ions ausschließlich erscheinen lassen



Die Potentiale vor dem Potentialsprung können durch

$$E = E_0 + \frac{0,0002 T}{3} \log \frac{[\text{CrO}_4'']}{[\text{Cr}(\text{OH})_3][\text{OH}]^5}$$

$$= E_0 + 0,0002 T \log \frac{[\text{CrO}_4'']^{1/3}}{[\text{Cr}(\text{OH})_3]^{1/3}[\text{OH}]^{5/3}}$$

gegeben werden. Theoretisch darf man erwarten, daß die Kurven vor dem Potentialsprung sich nach dem unedleren (negativeren) Potentiale mit der Zunahme des OH'-Gehaltes verschieben müssen, wie es in der Tat der Fall ist (vgl. Fig. 1). Nach dem Sprung sind die Potentiale durch die Formel

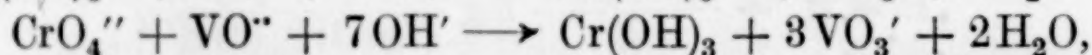
$$E = E_0 + \frac{0,0002 T}{3} \log \frac{[\text{VO}_3']^3}{[\text{VO}''']^3 [\text{OH}']^{12}} = E_0 + 0,0002 T \log \frac{[\text{VO}_3']}{[\text{VO}'''] [\text{OH}']^4}$$

zu berechnen. Sie müssen, außer von dem Konzentrationsverhältnis $\text{VO}_3' : \text{VO}'''$ auch von der OH' -Konzentration abhängig sein. Aber vor dem Sprung sind die Potentiale eine Funktion der Potenz $5/3$, dagegen nach demselben eine Funktion der 4. Potenz der OH' -Konzentration, weshalb die Verschiebung der Kurven nach dem unedleren Potentiale größer ist nach dem Sprung als vor dem Sprung, was auch in Übereinstimmung mit der Erfahrung ist.

In quantitativer Hinsicht sind auch die Resultate sehr gut. Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich, daß bei 70° und bei einem NaOH -Gehalt von 25 g in 160 cm^3 der Lösung die Übereinstimmung gut ist; bei kleineren OH' -Konzentrationen sind die Resultate zu hoch, weil das Chromhydroxyd — das bei größerem Alkaligehalte löslich ist — sich bei kleineren OH' -Konzentrationen niederschlägt und VOSO_4 -Lösung adsorbiert, was wohl den Fehler verursacht. Was den Einfluß der Temperatur auf die quantitative Seite der Resultate betrifft, so ist zu ersehen, daß kleinere Temperaturen größere Fehler verursachen, weil erstens bei höheren Temperaturen die Potentiale sich schneller einstellen, und zweitens das Chromhydroxyd bei höheren Temperaturen gelöst bleibt, um sich erst beim Erkalten niederschlagen. Der Fehler ist immer positiv.

Gleichzeitige Bestimmung von Ferricyanid und Chromat

Der große Unterschied zwischen dem Umschlagspotential der Reduktionen von Ferricyanid und Chromat in alkalischer Lösung mit Vanadylsulfat bei mittlerem Alkalitätsgrad (in 20%iger NaOH -Lösung etwa $-0,4$ Volt bzw. $-0,8$ Volt) läßt erwarten, daß die gleichzeitige Bestimmung beider Substanzen durch Titration mit VOSO_4 möglich sei. Die Reaktionen würden nach folgendem Schema nacheinander stattfinden:



und die Reduktion des Chromats würde bis zur kompletten Reduktion des $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ nicht anfangen, da sonst das Cr''' im alkalischen Mittel das $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ reduzieren würde. Auf diese letztere Reaktion hat HAHN eine potentiometrische Bestimmung des Cr''' gegründet.¹⁾

Die Titrations sind in der schon beschriebenen Apparatur im Stickstoffstrom ausgeführt worden. Es wurde eine Ferricyankalium-

¹⁾ F. L. HAHN, Z. angew. Chem. 40 (1927), 349.

lösung durch Lösen der Einwaage von zweimal umkristallisiertem, bei 100° getrocknetem MERCK'schen Salz pro analysi hergestellt, welche jodometrisch nach MÜLLER und DIEFENTHÄLER¹⁾ titriert und übereinstimmend 0,1 n gefunden wurde. Die Chromatlösung war die schon benutzte. In den Kolben der Apparatur gießt man die Chromat- und Ferricyanidlösungen ein, verdünnt mit gekochtem Wasser, erwärmt zu der gewünschten Temperatur, setzt den Stickstoffstrom und das Rühren ein, um etwaigen gelösten Sauerstoff auszutreiben und titriert mit der Vanadylsulfatlösung.

In mehreren Versuchen wurde der Einfluß des Alkalitätsgrades, der Temperatur und des Chromat-Ferricyanidverhältnisses auf die Titrationsgenauigkeit untersucht, und die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 2 und Fig. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Versuchs- nummer	t°	Kurve in Fig. 2	Zusammensetzung der Lösung in cm ³				Vanadylsulfatverbrauch in cm ³				Fehler für Ferri- cyanid %	Fehler für Chro- mat %
			0,1 n- Fe(CN) ₆ K ₃	0,1 n- Cr ₂ O ₇ K ₂	50%ig. NaOH	H ₂ O	Für Fe(CN) ₆ K ₃		Für Cr ₂ O ₇ K ₂			
							ausge- geben	theo- retisch	ausge- geben	theo- retisch		
1	70	(a)	25	25	20	120	25,45	25,34	25,80	25,34	+ 0,44	+ 1,84
2	70	(b)	25	25	50	90	25,35	25,34	25,60	25,34	± 0	+ 1,04
3	70	(c)	25	25	70	70	25,35	25,34	25,40	25,34	± 0	+ 0,24
4	70	(d)	25	25	100	40	24,10	25,34	25,40	25,34	- 5,0	+ 0,24
5	50		25	25	70	70	25,35	25,34	25,47	25,34	± 0	+ 0,52
6	30		25	25	70	70	25,35	25,34	25,61	25,34	± 0	+ 1,08
7	15		25	25	70	70	25,25	25,34	25,90	25,34	- 0,36	+ 2,24
8 ²⁾	70		40	10	70	70	38,15	38,02	9,70	9,50	+ 0,34	+ 2,1
9 ²⁾	70		10	40	70	70	9,45	9,50	38,2	38,02	- 0,52	+ 0,47

Wie man sieht, hat die Temperatur fast keinen Einfluß auf die Lage des ersten Sprunges, welcher der Beendigung der Reduktion des Ferricyanids entspricht. Nur bei zu großem Alkalitäts-

¹⁾ ERICH MÜLLER u. O. DIEFENTHÄLER, Z. anorg. Chem. 67 (1910), 418.

²⁾ Vanadylsulfatlösung 0,1052 n.

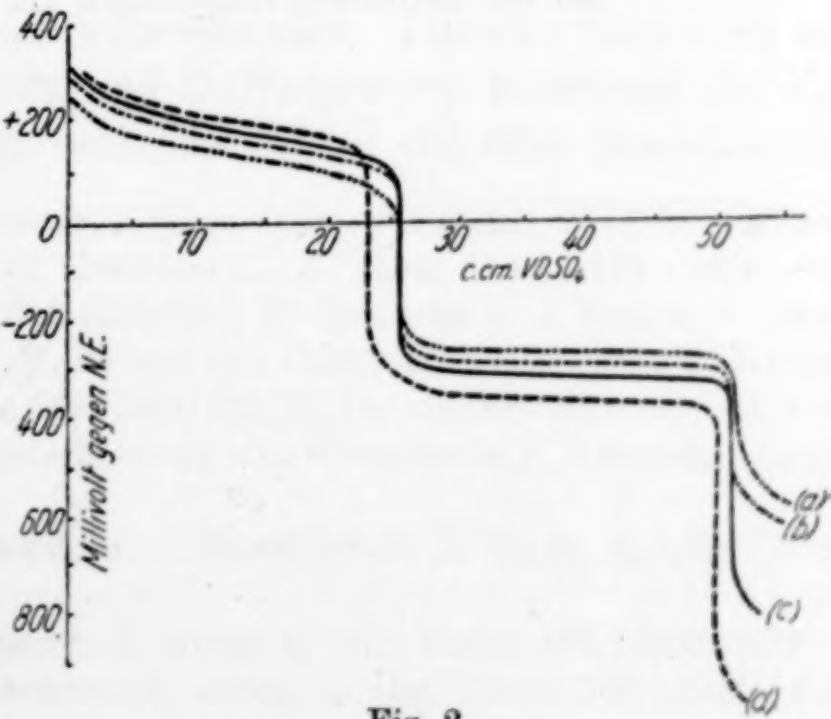


Fig. 2

grad (z. B. Versuch Nr. 4) kehrt derselbe zurück, weil sich in diesem Fall bei 70° und großer NaOH-Konzentration das Ferricyanid zersetzt und der Sprung tritt zu früh auf. Das Verhältnis Ferricyanid–Chromat beeinflusst die quantitativen Resultate der Ferricyanidbestimmung auch nicht.

Dagegen ist die Stellung des zweiten Sprunges, der nach der Reduktion des Chromats auftritt, von Alkalitätsgrad, Temperatur und Ferricyanid-Chromatverhältnis stark abhängig. Je größer der Alkalitätsgrad ist, um so genauer wird die Titration, und der Fehler (immer positiv) verkleinert sich. Auch die Temperaturerniedrigung verursacht Fehler, die immer größer werden, bei gleicher Zusammensetzung der zu titrierenden Lösungen, was dadurch verursacht wird, daß das gebildete $\text{Cr}(\text{OH})_3$ nur bei höheren Temperaturen gelöst bleibt; bei niedrigeren schlägt es sich nieder und adsorbiert Vanadylösung, wie schon gesagt wurde. Der Fehler ist auch positiv.

In den Versuchen 8 und 9 wurde, bei optimalem Temperatur- und Alkalitätsverhältnis, der Einfluß des Ferricyanid–Chromatverhältnisses in der zu titrierenden Lösung auf die Resultate der Titration untersucht. Bei kleinerer Chromatkonzentration findet man einen positiven Fehler von etwa 2%.

Es ist also die gleichzeitige Bestimmung von Ferricyanid und Chromat möglich bei einer Alkalität von 13–18%, einer Temperatur von 50–70° und für nicht zu kleine Mengen von Chromat.

Oviedo (Spanien), *Anorganisches Laboratorium der Universität*,
Februar 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. März 1933.